SÉRIE A, N° 4662
N° D'ORDRE : 5509

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves LANGLOIS

PREMIÈRE THÈSE

Action spécifique du tétrachlorure de titane sur les aldéhydes et leurs dérivés

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Stéréochimie des cycles à sept atomes

Soutenues le 1965 devant la Commission d'examen

MM. WILLEMART *Président*

CADIOT
MAITTE } *Examinateurs*

SÉRIE A. N· 4662
N· D'ORDRE : 5509

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves LANGLOIS

PREMIÈRE THÈSE

Action spécifique du tétrachlorure de titane sur les aldéhydes et leurs dérivés

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Stéréochimie des cycles à sept atomes

Soutenues le **devant la Commission d'examen**

MM. WILLEMART *Président*

CADIOT
MAITTE } *Examinateurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen
M. ZAMANSKY

Professeurs

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T évolution des êtres organisés
	PREVOST	T chimie organique
	WYART	T Minéralo.& cristallo
	TEISSIER	T zoologie
	MANGENOT	T biologie végé.(Orsay)
	AUGER	T physique quantique et relativité
	MONNIER	T physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T physique ENS
	CARTAN	T mathématiques ENS
	LAFFITTE	T chimie générale
	N...	T géométrie supérieure
	COULOMB	T physique du globe
Mle	COUSIN	T biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T chimie minérale
	BOCQUET	T zoologie
	KASTLER	T physique ENS
	EPHRUSSI	T génétique
	RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment. (Orsay)
	GAUTHERET	T biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T recherches physiques
	THOMAS A.	T biologie cellulaire
	ARNULF	T optique appliquée
	MORAND	T physique enseignement
	SOLEILLET	T physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp.des fluides
	DRACH	T zoologie
	QUENEY	T météo.& dynamique atmos.
	GALLIEN	T embryologie
	EICHORN	T botanique
	DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN
Mle	CAUCHOIS	T chimie physique
MM.	THELLIER	T physique du globe
	L'HERITIER	T biologie générale Orsay
	GRIVET	T radioélectricité Orsay
	PONCIN	T mécanique générale
	DU BREIL	T arith.& théorie des nombres
	QUELET	T chimie organique
	CAGNIARD	T géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T micropaléontologie
	JUNG	T géologie
	TRILLAT	T microscopie et diffrac. élec.
	WIEMANN	T chimie organ.& structu.
	JACQUINOT	T spectroscopie et physique céleste (Orsay)
	VASSY	T physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T théorie physique
	AMIEL	T chimie générale
	HOCART	T minéral& cristal.
	J.P. MATHIEU	T physique optique
	COUTEAUX	T cytologie
	MAY	T zoologie
	CHOQUET	T théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T biologie végétale marine
	GUINIER	T physique des solides (Orsay)
	JOST	T physiologie comparée
	FORTET	T calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul dif.& Intégral
	CHOUARD	T physiologie végétale
	MALAVARD	T aviation (technique aéron.)
	NORMANT	T synthèse organique
	BENARD	T chimie minérale
	BUVAT	T botanique ENS
	DUGUE	T statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végé.appli.
	MARECHAL	T Optique théo.& appli.
	KIRRMANN	T théories chimiques
	CHADEFAUD	T botanique
Mle	LE BRETON	T Physio de la nutrition
MM.	LELONG	T appli de l'ana à la géom.
	DEVILLERS	T anatomie & histo-compa.
	EHRESMANN	T topologie algébrique
	FRANCON	T physique SPCN
	GLANGEAUD	T géogra., phys, géol.
	DODEMENT	T mathématiques MGR
	PISOT	T technique math.de la physi.
	ROCH	T géologie
	SCHATZMANN	T astrophysique
	TERMIER	T géologie générale
	ZAMANSKY	T mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T génétique Orsay
	ROUTHIER	T géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T physique théorique
MM.	DIXMIER	T mathématiques MPC
	SOUCHAY	T chimie générale
	AIGRAIN	T électrotechn.géné.
	BRUSSET	T chimie systématiques
M.	LEVY	T physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAUX	T chimie biologique
Mme	HUREL PY	T biologie végétale PCB
MM.	PANNETIER	T chimie générale
	BRUN	T mécanique des fluides I
	LEDERER	T chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T mathématiques (agrégа)
Mme	LELONG	T math.II ENS
M.	BELLAIR	T géologie SPCN
MM.	COTTE	T physique électricité
	DUBOIS J.E.	T chimie organique
	LAMOTTE	T zoologie ENS
	MICHEL A.	T chimie minérale Orsay
	OLMER	T énergétique générale
	ROUAULT	T électricité (Orsay)
	GAUTHIER	T mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T chimie physique
	BROSSEL	T physique atomique
	BUSER	T physiologie comparée
	CAMUS	T physio-végé.
	CASTAING	T Physique II thermo.(Orsay)
	CURIEN	T minéralo.& cristal.
	MOYSE	T physio.végé.(Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T évolution des êtres organisés
MM.	POSSOMPES	T zoologie
	PULLMANN	T chimie quantique
	TEILLAC	T physique nuc.et radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T bio.physico.chim.(Orsay)
	VILLE	T économétrie
	WILLEMART	T chimie PCB
	DODE	T chimie (Orsay)
	FREYMANN	T recherches physiques
	GUINOCHET	T biolo.végé.SPCN (Orsay)
	ROLLET	T chimie minérale
Mle	JOSIEN	T chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T géométrie algébrique et théorie des groupes
	ARNOULT	T électronique Orsay
	CHAPELLE	T physique I (Orsay)
	DELANGE	T mathématiques I (Orsay)
	DENY	T mathé.géné.(Orsay)
	GERMAIN	T mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T géologie
	ALLARD	T chimie physique
	BERTHELOT	T physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T météor.et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T paycho. physio.
MM.	FRIEDEL	T physique des solides (Orsay)
	JULIA	T Etudes des molécülaires complexes
	LENDER	T biologie animale SPCN Orsay
	MAGAT	T physico-chimie des radioélémenis
Mle	QUINTIN	T électrochimie
MM.	MONOD	T chimie du métabolisme
	BENOIT	T physio.animale Orsay
	DE POSSEL	T analyse numérique
	CHARLOT	T chimie analytique
	LEMEE	T écologie végétale Orsay
	GUERIN	T chimie MPC Orsay
	CHATELET	T chimie PCB
	JEAN	T physio.nucléaire Orsay
	MATTLER	T physique SPCN
	BERGERARD	T zoologie Orsay
	BERTEIN	T électronique Orsay
	BOUSSIERES	T radiochimie
Mme	COUTURE	T thermo.et méca.physique
MM.	ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T biologie animale PCB
	SCHNELL	botanique tropicale
	STLKOWSKI	T physiologie végétale
	ACHER	T chimie biologique
	BAUDOIN	T biologie animale PCB
	BEAUMONT	biologie animale SPCN
	BLAMONT	géophysique ionosphère
	BOUREAU	T botanique
	CURIE D.	physique MGP
	DURAND DELGA	T géologie
	FREON	T chimie organique Orsay
	HELLER	T physiologie végétale
	TORTRAT	T calcul des probabilités
	CAILLEUX	T géologie SPCN
	MAGNAN	physique électricité
	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli.à la chimie théo.& à la phy.nucléaire
Mle	FOURCROY	biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	mécanique analytique et méca.céleste
Mle	VEIL	T physiologie générale
MM.	LWOFF	T micobiologie
	SIESTRUNCK	T Méca.phys.& experimentale
	LACOMBE	T métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T mécanique générale
	LESIEUR	T math.I (Orsay)
	MAZET	T méca.géné.(Orsay)
	CAIRE	géogra.physique et géo dynami méca.des fluides
	COMOLET	T physio.animale (Orsay)
	CORABOEUF	T physique de l'exosphère
	DELLOUE	botanique II (Orsay)
	GORENFLOT	biologie animale PCB
	HOUILLON	chimie SPCN (Orsay)
	JULLIEN J.	T technique mathé.de la phys.Ors.
	MALGRANGE	Antropologie
	OLIVIER	T botanique II (Orsay)
	NOZERAN	
MM.	BLANC-LAPIERRE	T physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T botanique (Orsay)
	KAHANE	T mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T math ENS féminines
	KOURGANOFF	T astronomie (Orsay)
	THIRY	T méca.céleste
	ABELES	physique SPCN
	AMAT	T physique PCB
	AUBOIN	T géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
MM.	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T math.MPC
	BRUNN	T géologie historique Orsay
	CHABBAL	T physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T math.propé.
	D'ESPAGNAT	T physique théorique (Orsay)
	FURON	T géologie SPCN
Mme	GANS	T génétique
MM.	GENEVES	biologie végétale PCB
	GUILBERT	physique CUS Orléans
	HUPE	T pétrographie
	HOLLANDE	T biolo.géné.
	LIONS	T analyse numérique
	MAITTE	T chimie PCB
	MEYER	physique propé.
	NICOLAS	géologie appliquée
	PANIGEL	biologie générale
	RAVIER	pétrographie
	ROSEAU	T méca.théorique des fluides
	ROUBINE	électronique
	SILBER	T chimie PCB
	UEBERSFELD	T électronique
	YVON	T théories physiques
	HERVE	T mathématiques
	NERON	T math, MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T astrophysique
MM.	BALKANSKY	physique MPC
	LE CORRE	T électricité
	DELCROIX	T physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	physique théorique (Orsay) des hautes énergies
	LEHMANN	T phys-exp-des hautes énergies
	NATAF	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	biologie animale PCB
	BARRAUD	physiolo-cellulaire
	LIORET	physiologie végé-Orsay
	DARS	géologie structurale & géolo-appli-
	CAMEFORT	T botanique (agrégation)
	VICINIEWSKY	T mécanique industrielle
	BLAQUIERE	électronique (Orsay)
	ARNOUS	T physique théorique
	TATIBOUET	chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T math. propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	physique Exp.des Hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T mécanique théorique
	ROSCH	T astronomie
	GUY	T physique expérimentale
	LAZARD	math MPC
	MOREL Pierre	physique MPC
	ARSAC	programmation
	LEFEBVRE	chimie MPC
	CHAPEVILLE	biochimie
	BENOIT	physique CPEM
	RIO	chimie CPEM
	JAUZEIN	géologie ENS
	PREVOST Georges	BV CPEM
	PAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	chimie CPEM
Mle	FICINI	chimie CPEM
MM.	LEQUEUX	astronomie
	COHEN	physique MPC
	TAVERNIER	physique CPEM
Mme	ROIZEN	physique CPEM
MM.	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	physiologie
Mme	PETIT	BA CPEM
MM.	BROUSSE	géologie orsay
	CAGNIAC	physique agrégation Orsay
	LEBERRE	zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	microbiologie (Orsay)
	de GENNES	physique des solides (Orsay)
	RIOU	physique nucléexp.Orsay
	CLAUSER	chimie biolo.Orsay
	CHEVALIER	physio.animale Orsay
	JANCOVICI	physique atomique Orsay
	FALK-VAIRANT	physique nucléaire Orsay
	FETIZON	chimie propé., Orsay
	CERF	mathématiques Orsay
	LURCAT	physique
	RIGAUDY	chimie S.P.C.N.
	SIGWALT	chimie S.P.C.N.
	FOURNET	électricité générale
	COLLONGUES	chimie C.P.E.N.
	DUBERT	biochimie
	LAVOREL	biologie physico-chimique
	MOREL F.	physiologie comparée
	TALBOT	génétique chimique
Mme	NOUGAREDE	botanique
MM.	FRANCOIS	zoologie
	IVANOFF	océanographie physique
	CADIOT	chimie organique
	BARUCH	physique propédeutique
	NOZIERES	physique générale
	BOK	physique propédeutique
	SLONIMSKI	génétique

le secrétaire général
R. POULAIN

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Organique de l'Institut Catholique sous la direction du Professeur P. MASTAGLI. Celui-ci a su éveiller et encourager en nous le goût de la recherche tout en nous guidant par ses conseils ; qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissant attachement.

Nous remercions Monsieur le Professeur WILLEMART de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider cette thèse.

Monsieur le Professeur CADIOT a bien voulu faire partie du Jury, nous l'en remercions vivement.

Monsieur le Professeur MAITTE a suivi avec bienveillance l'élaboration de ce travail dont il accepte d'être le rapporteur. Nous lui exprimons notre profonde gratitude.

Enfin nous tenons à remercier particulièrement tous ceux et celles qui ont contribué à bien des titres à la bonne marche de ce travail.

PLAN

Pages

- INTRODUCTION..... 5

- I PARTIE - ACTION DES ALCOOLS SUR LES ALDEHYDES EN PRESENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE OU DE SES ALCOXY-DERIVES..... 7

- II PARTIE - ACTION DES ACETALS SUR LES ALDEHYDES EN PRESENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE OU DE SES DERIVES..... 17

A - Action des acétals du formol sur le benzaldéhyde..... 17

B - Action des acétals d'aldéhydes saturés et insaturés..... 19

- I. Acétals d'aldéhydes saturés..... 19

- II. Diéthylacétal de l'acroléine..... 22

- III. Diéthylacétal du crotonaldéhyde..... 25

- III PARTIE - ACTION DES ETHERS-OXYDES α,β-ETHYLENIQUES SUR LES ALDEHYDES EN PRESENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE OU DE SES DERIVES..... 39

- VI PARTIE - ACTION DES MERCAPTALS SUR LE BENZALDEHYDE EN PRESENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE... 46

- I. Préparation des mercaptals..... 46

- II. Action des mercaptals du formol sur le benzaldéhyde..... 46

- CONCLUSION..... 67

INTRODUCTION

Depuis quelques années l'emploi du tétrachlorure de titane dans les réactions de la chimie organique, prend une ampleur de plus en plus grande. Parmi celles-ci, citons l'action catalytique des alcoolates de titane que quelques auteurs ont étudiée dans la réaction de VERLEY, MEERWEIN, PONDORFF.

Plus récemment, MASTAGLI et GNANADICKAM, ont montré que les acétals étaient susceptibles de se transposer sous l'action du tétrachlorure de titane en dérivés monoalcoxy des diols-1,3, par une suite de réactions dont le stade ultime semblait être constitué par un échange fonctionnel du type VERLEY-PONDORFF.

Fait nouveau : ce n'était pas le dérivé tétraalcoxylé du titane qui intervenait dans cette réaction, mais un trichloroalcoxy-titane. Celui-ci paraissait jouer un rôle comparable aux alcoolates d'aluminium en réduisant la fonction aldéhyde en fonction alcool.

Le but premier de notre étude fut alors le suivant : la réduction opérée par un trichloroalcoxy-titane, dans le cas bien particulier d'un alcoxy-aldéhyde, était-elle susceptible d'être étendue à d'autres aldéhydes ?

Les résultats obtenus avec le benzaldéhyde nous ont amené à considérer un autre aspect de cette réaction rappelant l'oxydation d'OPPENAUER dans le cas des dérivés alcoxylés de l'aluminium. En effet, aboutissant à des aldéhydes éthyléniques comme produit d'oxydation, ceux-ci retenaient davantage notre attention que l'alcool benzylique résultant de la réduction simultanée du benzaldéhyde. De mauvais résultats, obtenus avec le formaldéhyde, nous ont ensuite conduit à utiliser non plus le mélange aldéhyde-alcool mais le dialcoxy-méthane correspondant. Nous verrons que dans ce cas particulier nous rejoignons les travaux de C. GNANADICKAM.

Dans une seconde partie, nous poursuivons l'étude de cette réaction en faisant agir le tétrachlorure de titane sur un mélange benzaldéhyde-acétal du formol, pour mettre en évidence le rôle joué par la partie alcool de cet acétal. Elargissant le champ de notre travail, nous avons utilisé ensuite des acétals d'autres aldéhydes. La réaction prend, comme nous le verrons, une orientation différente et c'est alors la partie aldéhydique de ces acétals qui joue un rôle prépondérant. Les acétals d'aldéhydes éthyléniques devaient nous conduire d'autre part à des résultats inattendus, qui feront l'objet de deux chapitres particuliers.

Les éthers-oxydes α, β-éthyléniques peuvent être considérés comme dérivant des acétals ; ils présentent toutefois une réactivité plus grande. Afin

de généraliser les réactions rencontrées plus haut avec les acétals, nous étudions, dans cette troisième partie, l'action de ces éthers-oxydes sur divers aldéhydes, tant aromatiques qu'aliphatiques.

Enfin, dans la dernière partie de notre travail, les mercaptals du formaldéhyde ont retenu notre attention. Les résultats que nous obtenons sont assez différents de ceux rencontrés avec les acétals correspondants et ils en sont le complément. Nous proposons d'autre part une nouvelle préparation des mercaptals utilisant le tétrachlorure de titane comme catalyseur.

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DES ALCOOLS SUR LES ALDEHYDES EN PRÉSENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE OU DE SES ALCOXY-DÉRIVÉS

PARTIE THÉORIQUE

Les propriétés du tétrachlorure de titane et du chlorure d'aluminium ont souvent été mises en parallèle. Tous deux en effet sont des acides de LEWIS et leur action est comparable dans bien des réactions catalysées par les acides.

L'analogie entre ces deux catalyseurs a entraîné très tôt les chercheurs vers une étude comparative des propriétés de leurs dérivés alcoxylés. Les dérivés alcoxylés de l'aluminium étant utilisés comme réactifs de la réduction de MEERWEIN, VERLEY et PONDORFF, MEERWEIN et ses collaborateurs (1), puis plus tard BRADLEY, SINHA et WARDLAW (2) ont, dans cette même réduction, étudié l'action catalytique des tétraalcoolates de titane.

Ces derniers ont ainsi réduit le chloral en trichloroéthanol à l'aide du tétraisopropylate de titane :

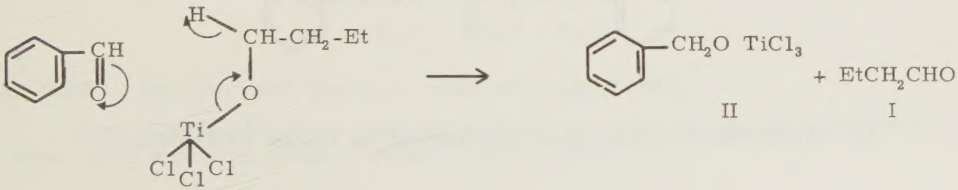
$$4\ Cl_3C\text{-}CHO + Ti(OCH(CH_3)_2)_4 \longrightarrow (Cl_3C\text{-}CH_2O)_4Ti + 4\ CH_3COCH_3$$

Plus récemment C. GNANADICKAM (3) aboutissait indirectement à un résultat comparable dans la transposition des acétals, et de FONDEVILLE (4) montrait que les β-alcoxy-aldéhydes étaient susceptibles d'être réduits en β-alcoxy-alcools avec de très bons rendements par un trichloroalcoxy-titane, et non plus par un tétraalcoxy-titane comme plus haut.

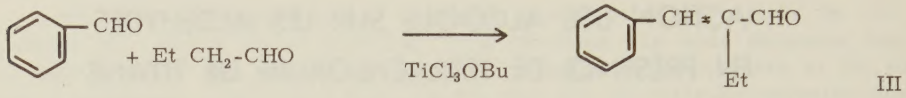
Le point de départ de notre étude fut alors d'essayer d'étendre cette réaction à d'autres aldéhydes. Notre choix a d'abord porté sur le benzaldéhyde qui n'avait pas tendance à se condenser sur lui-même en présence des trichloroalcoxy-titanes.

Dans nos premières expériences nous avons donc fait réagir le trichlorobutoxy-titane sur le benzaldéhyde, à reflux pendant une heure dans le dichloréthane ; nous avons ainsi obtenu le phényl-3 éthyl-2 propène-2 al ou aldéhyde α-éthylcinnamique.

Comme nous l'attendions, la partie alcool s'était oxydée en aldéhyde (I) selon la réaction :



Celui-ci se crotonisant ensuite sur le benzaldéhyde pour donner l'aldéhyde α-éthylcinnamique (III).



III

On retrouvait en outre du chlorure de benzyle : l'alcool benzylique (II) se transformant partiellement en chlorure correspondant sous l'action du trichlorobutoxy-titane.

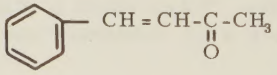
De telles réactions ont d'ailleurs été observées avec les dérivés alcoxylés de l'aluminium, dans le cas de l'oxydation d'OPPENAUER. L'alcool heptylique oxydé en présence de tertiobutylate d'aluminium par un excès d'acétone donne l'heptylidène-acétone (5). De même avec l'alcool benzylique, on obtient la benzylidène-acétone (6).

Poursuivant notre investigation, nous avons voulu vérifier si le nombre de substituants alcoxylés fixés sur le titane influençait la réaction.

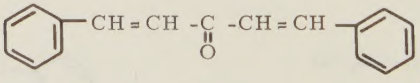
En faisant réagir le dichlorodibutoxy-titane, Ti Cl_2 (O Bu)$_2$, préparé à partir du tétrabutoxy-titane, sur le benzaldéhyde, nous obtenons également l'aldéhyde α-éthylcinnamique, mais la réaction se fait avec de moins bons rendements.

Nous avons ensuite essayé d'employer, non plus le dérivé alcoxylé du titane, mais plus simplement le tétrachlorure de titane, l'alcool et l'aldéhyde, ce qui évitait la préparation de l'alcoxy-titane. C'est par cette méthode que nous avons obtenu les meilleurs rendements.

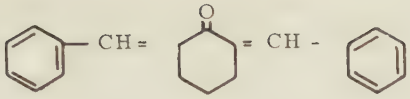
En employant toujours le benzaldéhyde comme réactif de base, nous avons fait réagir en présence de tétrachlorure de titane plusieurs alcools primaires et secondaires. Ces derniers pouvaient donner lieu à une double condensation. C'est ce que nous avons observé. Dans le cas de l'alcool isopropylique à côté de la benzylidène-acétone (phényl-1 butène-1 one-3) :



Nous obtenons la dibenzylidène-acétone (diphényl-1,5 pentadiène-1,4 one-3)



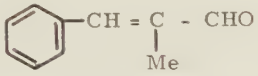
Le cyclohexanol nous donne uniquement la cétone diéthylénique :



La dibenzylidène-2,6 cyclohexanone.

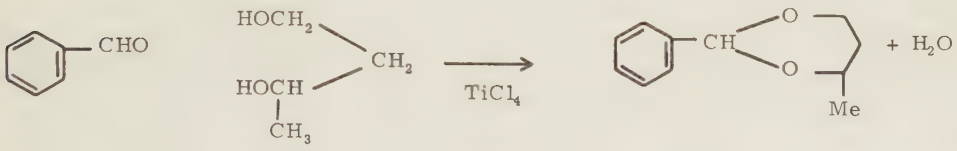
Les β-alcoxy-aldéhydes se réduisant facilement par un trichlorobutoxy-titane, il nous a semblé intéressant de vérifier si la réaction inverse était possible. En partant d'un β-alcoxy-alcool, pouvait-on, en présence d'un excès de benzaldéhyde obtenir un β-alcoxy-aldéhyde ?

En faisant réagir le propoxy-3 butanol-1, $CH_3-\underset{\underset{OPr}{|}}{CH}-CH_2-CH_2OH$, sur le benzaldéhyde en présence de tétrachlorure de titane nous avons obtenu l'aldéhyde α-méthylcinnamique ou phényl-3 méthyl-2 propène-2 al :



La réaction attendue ne se fait donc pas, mais on observe une coupure de la fonction éther-oxyde sous l'action du tétrachlorure de titane, réaction déjà étudiée par C. GNANADICKAM, le trichloropropoxy-titane formé, $TiCl_3OPr$, réagissant ensuite sur le benzaldéhyde comme dans les réactions précédentes.

Signalons pour finir plusieurs résultats négatifs. Avec le benzaldéhyde en employant le butane diol-1,3 même dans des conditions rigoureuses de chauffage et en présence d'un excès de tétrachlorure de titane, nous obtenons le dioxanne correspondant, le phényl-2 méthyl-4 dioxanne-1,3.



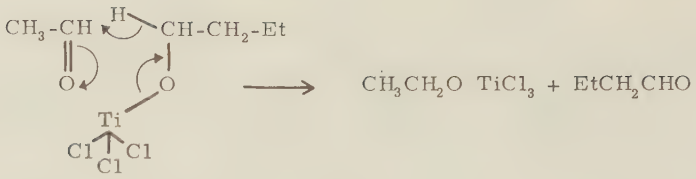
L'oxyde d'éthylène susceptible de s'ouvrir en présence de tétrachlorure de titane (7) pour former le trichloroalcoxy-titane de la chlorhydrine du glycol

$$CH_2Cl - CH_2O - TiCl_3$$

ne nous a pas non plus donné de résultats significatifs.

Avec l'acétaldéhyde en opérant à froid en présence de trichlorobutoxy-titane nous avons pu obtenir l'éthyl-2 butène-2 al :

- Réaction I -



- Réaction II -

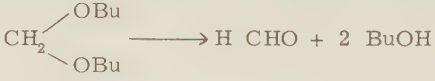
$$CH_3CHO + EtCH_2CHO \longrightarrow CH_3CH = \underset{\underset{Et}{|}}{C} - CHO + H_2O$$

Enfin nous avons fait réagir le butanol sur le formol en présence de tétrachlorure de titane à chaud. Une série de distillations successives ne nous a pas permis d'isoler un produit défini ayant un point d'ébullition fixe. Pour essayer de pallier cet inconvénient nous avons fait réagir le $TiCl_4$, non plus sur le formaldéhyde et le butanol mais sur l'acétal correspondant, le dibutoxy-méthane, $CH_2(OBu)_2$, à froid.

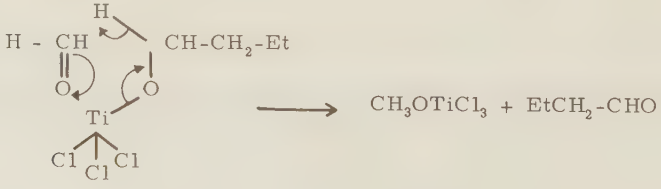
Par cette réaction nous avons obtenu le butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 :

$$Pr - \underset{\underset{OBu}{|}}{CH} - \underset{\underset{Et}{|}}{CH} - CH_2OH$$

Dans ce cas particulier, nous rejoignons les travaux de C. GNANADICKAM relatifs à la transposition des acétals. L'acétal est hydrolysé par une trace d'eau et redonne ses éléments générateurs alcool et aldéhyde :



Nous supposons que le butanol s'oxyde ensuite en butanal selon le mécanisme que nous avons rencontré précédemment :



A partir de cette étape nous nous retrouvons dans les mêmes conditions que C. GNANADICKAM partant du mélange de butanal et de butanol.

Le butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 que nous avons obtenu, a les mêmes cons-

tantes physiques que le produit de synthèse préparé par C. GNANADICKAM selon le schéma :

$$\mathrm{Et\text{-}CH_2\text{-}CHO} + \underset{\mathrm{Et}}{\mathrm{CH_2\text{-}CHO}} \xrightarrow{\mathrm{NaOH}} \mathrm{Et\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}\underset{\mathrm{Et}}{\underset{|}{CH}}\text{-}CHO} \qquad (8)$$

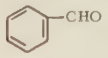
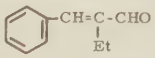
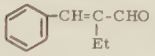
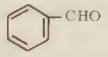
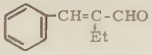
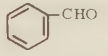
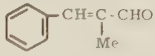
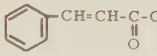
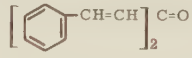
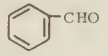
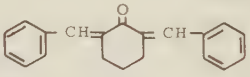
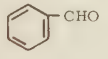
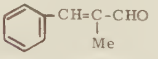
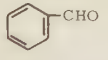
$$\xrightarrow[\mathrm{Ni}]{\mathrm{H_2}} \mathrm{EtCH_2CHOH\text{-}\underset{\mathrm{Et}}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2OH} \xrightarrow[2)\mathrm{BrBu}]{1)\mathrm{Na}} \mathrm{EtCH_2\text{-}\underset{\mathrm{OBu}}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{\mathrm{Et}}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2OH}$$

En conclusion à cette étude, nous remarquons que nos résultats sont très différents de ceux de C. GNANADICKAM. En effet, celui-ci en faisant agir le tétrachlorure de titane sur un mélange aldéhyde-alcool, aboutissait à des dérivés monoalcoxylés des diols-1,3, la réaction d'échange fonctionnel du type VERLEY, PONDORFF n'intervenant qu'en fin de réaction.

A l'inverse de ces résultats nous nous sommes aperçu qu'en opérant à une température relativement élevée, l'échange fonctionnel intervenait immédiatement, la partie alcool oxydée en aldéhyde se crotonisant sur le benzaldéhyde présent dans le milieu.

Remarquons que le formol employé sous forme d'acétal présentait un cas d'espèce différent et que dans cette réaction effectuée à basse température, le butanol s'oxydant en butanal évoluait de la même manière que dans la transposition des acétals de C. GNANADICKAM.

Les résultats que nous avons obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

ALDEHYDE	ALCOOL	REACTIF	PRODUIT OBTENU	Rdt %
		$TiCl_3OBu$		16
		$TiCl_2(OBu)_2$		14
	BuOH	$TiCl_4$		22
	PrOH	$TiCl_4$		20
	isoPrOH	$TiCl_4$		20
				13
		$TiCl_4$		4,5
	CH_3-CH(OPr)-CH_2-OH	$TiCl_4$		13
	CH_3CH-OHCH_2CH_2OH	$TiCl_4$		12,5
CH_3CHO		$TiCl_3OBu$	CH_3CH=C(Et)-CHO	21
CH_2(OBu)(OBu)		$TiCl_4$	Pr-CH(OBu)-CH(Et)-CH_2OH	8

PREMIÈRE PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ACTION DU TETRACHLORURE DE TITANE ET DE SES ALCOXY-DÉRIVÉS SUR LES ALDEHYDES

- PREPARATION DE $TiCl_3OBu$.

Nous avons utilisé le mode opératoire mis au point par RAZUVAEV (9). On fait tomber goutte à goutte le butanol dans le $TiCl_4$ en solution dans l'éther de pétrole. On chauffe ensuite à reflux 12 heures. On chasse l'éther de pétrole sous vide ; puis on distille le trichlorobutoxy-titane formé.

2 - PREPARATION DE $Ti-(OBu)_4$.

Le tétrabutoxy-titane a été préparé suivant la méthode de FREIDLINA et NESMEYANOV (10). Le tétrachlorure de titane en solution dans le benzène est introduit goutte à goutte dans une solution de butanol dans le benzène, refroidie dans la glace. On fait ensuite barbotter l'ammoniac. Le précipité de chlorure d'ammonium formé est filtré sur buchner. La solution benzénique, ainsi filtrée, est évaporée sous vide. On distille sous vide le $Ti(OBu)_4$

$$Eb_{12} = 180 - 182°$$

3 - PREPARATION DE $TiCl_2(OBu)_2$.

Nous avons suivi le mode opératoire indiqué par NESMEYANOV (11).

On ajoute goutte à goutte $TiCl_4$ à une solution benzénique de $Ti(OBu)_4$, refroidie dans la glace.

4 - BENZALDEHYDE - TRICHLOROBUTOXY-TITANE.

Dans un tricol muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, à 23 g de trichlorobutoxy-titane (0,1 mole) dissous dans 150 cm^3 de dichloro-1,2 éthane, on ajoute goutte à goutte 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) en agitant le milieu réactionnel. La température est maintenue à 50°.

On chauffe ensuite à reflux 3 heures. Après traitement par l'eau, on distille 5 g d'aldéhyde α-éthylcinnamique. Le rendement est de 16 %.

$$Eb_{15} = 131 - 134° \qquad n_D^{20} = 1,5794$$

On a pour la semicarbazone de cet aldéhyde :

F = 202°

Ces constantes sont conformes à celles de la littérature (12).

5 - BENZALDEHYDE - DICHLORODIBUTOXY-TITANE.

A 26 g de $TiCl_2(OBu)_2$ (0,1 mole), dissous dans 150 cm^3 de dichloréthane, on ajoute 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) goutte à goutte. On observe un léger échauffement. On chauffe ensuite à reflux 1 heure 1/2.

On obtient 4,5 g d'aldéhyde α-éthylcinnamique. Rdt = 14 %.

Eb_{13} = 130 - 132° n_D^{20} = 1,5765

6 - BENZALDEHYDE - BUTANOL - TETRACHLORURE DE TITANE.

Nous avons suivi le mode opératoire suivant pour toutes les expériences dans lesquelles nous avons fait réagir le benzaldéhyde sur un alcool en présence de tétrachlorure de titane. Voici par exemple une expérience détaillée :

Dans un tricol muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on ajoute goutte à goutte au mélange de 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) et de 14 g de butanol (0,2 mole) dissous dans 150 cm^3 de dichloréthane, 38 g de $TiCl_4$ (0,2 mole) en agitant le milieu réactionnel. On règle le débit pour éviter que la température ne dépasse 50°.

On chauffe ensuite une heure à reflux en maintenant l'agitation. On laisse le mélange revenir à température ordinaire et on l'hydrolyse par un poids égal de glace.

On lave une fois à l'eau et on neutralise par une solution saturée de carbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium. On distille le solvant à pression ordinaire puis on fractionne sous vide.

Nous obtenons ainsi 7 g d'aldéhyde α-éthylcinnamique

Rdt = 22 % Eb_{12} = 130 - 132° n_D^{20} = 1,5762

7 - BENZALDEHYDE - PROPANOL - TETRACHLORURE DE TITANE.

Nous avons suivi le même mode opératoire que ci-dessus.

A 12 g de propanol (0,2 mole) et 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) on ajoute 38 g de $TiCl_4$ (0,2 mole), on chauffe à reflux 1 heure.

Après traitement habituel, on distille 6 g d'adéhyde α-méthylcinnamique

Rdt = 20 % Eb_{15} = 125 - 127° n_D^{20} = 1,5925

8 - BENZALDEHYDE - ISOPROPANOL - TETRACHLORURE DE TITANE.

On ajoute à 12 g d'alcool isopropylique (0,2 mole) et 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) dissous dans 150 cm^3 de dichloréthane, 19 g de $TiCl_4$ (0,1 mole).

Après traitement habituel, on distille

Eb_{12} = 130 - 132° 3 g

soit un rendement de 20 % en phényl-1 butène-1 one-3 (benzylidène-acétone) Semicarbazone F : 186° (3 fois recristallisée dans l'alcool)

Eb_{12} = 225 - 230° 3 g

soit 13 % en diphényl-1,5 pentadiène-1,4 one-3 (dibenzylidène-acétone) F : 113° une fois recristallisée dans l'alcool absolu.

Un point de fusion de mélange avec un composé de synthèse n'est pas abaissé.

9 - BENZALDEHYDE - CYCLOHEXANOL - TETRACHLORURE DE TITANE.

A un mélange de 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) et de 20 g de cyclohexanol (0,2 mole) dans 150 cm^3 de dichloréthane, on ajoute 38 g de tétrachlorure de titane (0,2 mole). On chauffe 1 heure à reflux. On distille 2,5 g de dibenzylidène-2,6 cyclohexanone. Rdt = 4,5 %

Eb_{12} = 236 - 240° F : 117° (deux fois recristallisée dans l'alcool).

10 - BENZALDEHYDE - PROPOXY-3 BUTANOL-1 - TETRACHLORURE DE TITANE.

A un mélange de 13 g de propoxy-3 butanol-1 (0,1 mole) et de 10 g de benzaldéhyde (0,1 mole) dissous dans 150 cm^3 de dichloréthane. On ajoute 19 g de $TiCl_4$ (0,1 mole). On obtient après traitement habituel 2 g d'aldéhyde α-méthylcinnamique (Rendement : 13 %).

Eb_{12} = 123 - 125° n_D^{20} = 1,5890

Semicarbazone F : 211° (3 fois recristallisée dans l'alcool).

Analyse : $C_{11}H_{13}N_3O$

Cal % :	C 65,02	H 6,40	N 20,68
Tr % :	65,39	6,44	20,36

11 - BENZALDEHYDE - BUTANEDIOL-1,3 - TETRACHLORURE DE TITANE.

A un mélange de 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) et de 18 g de butanediol-1,3 (0,2 mole) dissous dans 150 cm^3 de tétrachloréthane on ajoute goutte à goutte 76 g de tétrachlorure de titane (0,4 mole). On chauffe 3 h à reflux. On obtient par distillation 4 g de dioxanne (Rendement : 12,5 %).

Phényl-2 méthyl-4 dioxanne-1,3

Eb_{13} = 135 - 137° n_D^{20} = 1,5171

Ces constantes sont conformes à celles de la littérature (13).

12 - ACETALDEHYDE - TRICHLOROBUTOXY-TITANE.

Nous employons un mode opératoire différent des précédents. Dans un tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule à décanter et d'un thermomètre, on place 150 cm^3 de dichloréthane que l'on refroidit par un mélange glace-chlorure de sodium. Quand le dichloréthane est à 0°, on ajoute rapidement 11 g d'acétaldéhyde (0,25 mole).

23 g de $TiCl_3OBu$ (0,1 mole) dissous dans 100 cm^3 de dichloréthane sont introduits goutte à goutte en maintenant la température entre 0 et 4°. On laisse en contact une nuit.

On traite ensuite comme plus haut. Après deux distillations à pression normale on obtient 2 g d'éthyl-2 butène-2 al.

$$Eb = 130 - 134° \qquad n_D^{20} = 1,4442$$

Semicarbazone F : 194° conformément à la littérature (14).

13 - DIBUTOXY-METHANE - TETRACHLORURE DE TITANE.

A 80 g de dibutoxy-méthane (0,5 mole) dissous dans 200 cm^3 de dichloréthane refroidis par un mélange glace-chlorure de sodium, on ajoute goutte à goutte en agitant vigoureusement 95 g de $TiCl_4$ (0,5 mole). On maintient la température entre 0 et 4°.

On laisse en contact une nuit. On hydrolyse par un poids égal de glace. On lave une fois à l'eau. On neutralise par une solution saturée de carbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium. On distille 8 g de butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 (Rdt 8 %).

$$Eb_{15} = 125 - 129° \qquad n_D^{20} = 1,4350$$

Ces constantes sont conformes à celles du produit obtenu par GNANADICKAM.

$$Eb_{15} = 127 - 128° \qquad n_D^{22,2} = 1,4340$$

Les spectres infrarouges de ces composés sont identiques.

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DES ACÉTALS SUR LES ALDEHYDES EN PRÉSENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE OU DE SES DÉRIVÉS

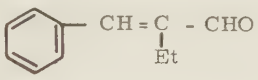
PARTIE THÉORIQUE

A - ACTION DES ACETALS DU FORMOL SUR LE BENZALDEHYDE EN PRESENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE.

Dans la première partie de ce travail, nous avons vu que les deux réactions étudiées, en partant du benzaldéhyde et d'un alcool ou d'un acétal du formol, présentaient une étape commune, l'oxydation de l'alcool en aldéhyde.

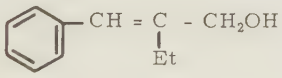
On pouvait se demander quelle serait l'influence de la présence d'un excès de benzaldéhyde sur l'évolution de la réaction rencontrée avec le dibutoxy-méthane. En effet dans ce cas, le butanol s'oxydant en butanal, selon le processus rencontré plus haut, celui-ci avait la possibilité de se crotoniser sur le benzaldéhyde.

Nous avons donc fait réagir le dibutoxy-méthane sur le benzaldéhyde en présence de tétrachlorure de titane. Une réaction effectuée à 0° nous redonnait les produits de départ et ce n'est que par un chauffage prolongé que nous avons pu obtenir un produit dont le point d'ébullition correspondait au phényl-3 éthyl-2 propène-2al ou aldéhyde α-éthylcinnamique.



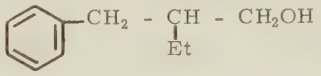
Un spectre infrarouge devait nous révéler la présence dans cette fraction, non seulement de l'aldéhyde α-éthylcinnamique, que nous avions pu isoler et identifier par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone, mais encore d'un alcool passant à une température très voisine et difficilement séparable par distillation.

L'aldéhyde α-éthylcinnamique ne réagissant pas sur le bisulfite de sodium, nous l'avons séparé du mélange par formation de la semicarbazone correspondante. Après filtration de cette dernière, nous avons isolé un corps dont les constantes physiques correspondaient au phényl-3 éthyl-2 propène-2 ol (15)

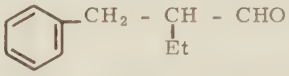


Un dosage de la fonction alcool confirmait cette hypothèse.

Cet alcool hydrogéné nous donnait le phényl-3 éthyl-2 propanol :



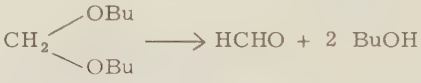
Ce dernier était oxydé en phényl-3 éthyl-2 propanal



Le point de fusion de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de ce composé n'était pas abaissé, mélangé au même dérivé cristallisé d'un produit de synthèse.

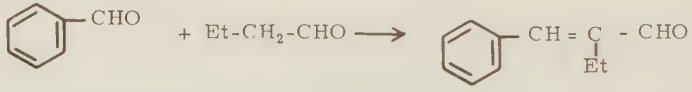
Nous étions donc en présence d'un fait nouveau, dû, nous le supposons, au caractère réducteur du formol.

Comme dans les réactions rencontrées précédemment, l'acétal du formol est hydrolysé pour redonner l'aldéhyde et l'alcool :



L'alcool butylique ainsi formé s'oxyde en butanal, dans un même temps, le benzaldéhyde donne de l'alcool benzylique. Nous retrouvons en outre des quantités importantes de chlorure de benzyle attestant le rôle oxydant joué par le benzaldéhyde.

Le butanal formé se crotonise sur le benzaldéhyde et donne l'aldéhyde α-éthylcinnamique.



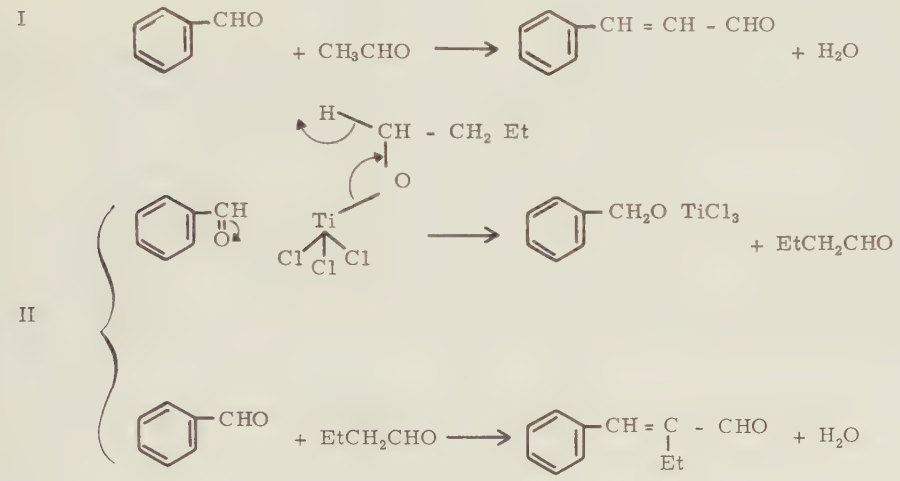
Enfin cet aldéhyde semble pouvoir être réduit par le formol :

La présence d'acide formique n'a pas été mise en évidence d'une façon certaine du fait de la présence dans les eaux de lavage d'acide chlorhydrique et de formol.

B - ACTION DES ACETALS D'ALDEHYDES SATURES ET INSATURES.

Les réactions observées avec les acétals du formol faisaient intervenir dans un premier temps la partie alcool de l'acétal, la partie aldéhydique n'agissant qu'en dernier lieu du fait du caractère particulièrement réducteur du formaldéhyde. En serait-il de même avec les acétals d'aldéhydes pouvant se crotoniser facilement ?

On pouvait penser en effet que, dans ce cas, les acétals dissymétriques du type R'-CH $(OR)_2$ conduiraient à deux aldéhydes α, β-éthyléniques. Par exemple avec le dibutoxy-1,1 éthane en présence de benzaldéhyde, nous envisagions les deux réactions suivantes après hydrolyse de l'acétal :



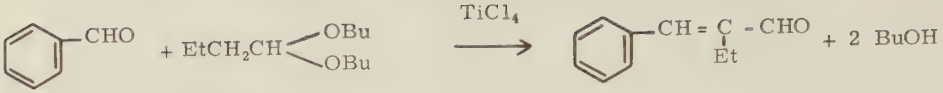
Cette hypothèse était d'autant plus vraisemblable que dans la transposition des acétals dissymétriques, GNANADICKAM aboutissait à quatre alcoxy-alcools différents, le radical alcool de l'acétal étant oxydé en aldéhyde, il pouvait à son tour participer à la réaction.

En fait, seule la réaction (I) s'effectue. Les rendements intéressants obtenus avec les acétals d'aldéhydes saturés nous ont encouragé à étendre cette réaction aux acétals d'aldéhydes insaturés.

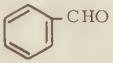
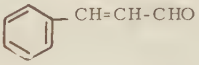
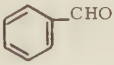
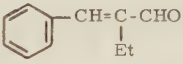
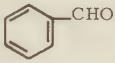
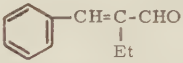
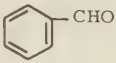
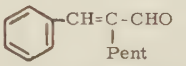
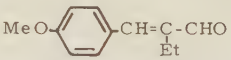
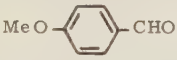
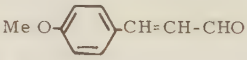
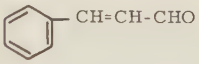
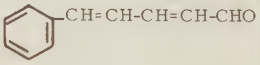
Quant aux aldéhydes mis en présence de ces acétals, nous verrons que nous avons dû nous borner à quelques aldéhydes non polymérisables.

1) ACETALS D'ALDEHYDES SATURES.

Dans nos premières expériences, nous avons utilisé les acétals d'aldéhydes saturés avec le benzaldéhyde, l'aldéhyde anisique (para-méthoxy-benzaldéhyde) et l'aldéhyde cinnamique (phényl-3 propène-2 al). La partie aldéhydique de l'acétal se crotonise avec l'aldéhyde présent dans le milieu. Par exemple avec le dibutoxy-1,1 butane et le benzaldéhyde on obtient l'aldéhyde α-éthylcinnamique selon le schéma :



Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

ALDEHYDE	ACETAL	ALDEHYDE ETHYLENIQUE	RENDEMENT
	$MeCH(OPr)_2$		75 %
	$PrCH(OBu)_2$		85 %
	$PrCH(OHept)_2$		37 %
	$HexCH(OPr)_2$		94 %
	$Pr\text{-}CH(OBu)_2$		65 %
	$Me\text{-}CH(OEt)_2$		32 %
	$MeCH(OEt)_2$		7 %

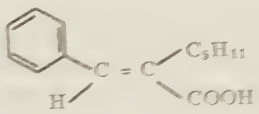
On remarque que la partie alcool de l'acétal influence dans une certaine mesure la réaction de condensation. En effet la crotonisation semble s'effectuer plus facilement avec un acétal d'alcool léger. Le rendement obtenu avec le diheptoxy-1,1 butane reste inférieur à celui que nous obtenons dans le cas du dibutoxy-1,1 butane.

D'autre part cette crotonisation ne présente pratiquement pas de réactions secondaires. On pouvait en effet raisonnablement attendre une condensation entre deux molécules de l'aldéhyde aliphatique. Dans le cas du dibutoxy-1,1 butane, on aurait pu obtenir de l'éthyl-2 hexénal (I) à côté du phényl-3 éthyl-2 propènal.

$$Et\text{-}CH_2 - CHO + \underset{\underset{Et}{|}}{CH_2} - CHO \xrightarrow{TiCl_4} \underset{I}{Et\text{-}CH_2 - CH = \overset{\overset{Et}{|}}{C} - CHO}$$

Enfin on pouvait se demander s'il était nécessaire de passer par l'acétal pour faire cette réaction. Nous avons effectué l'expérience suivante : crotonisation directe du benzaldéhyde sur le butanal en présence de tétrachlorure de titane. Dans ce cas à côté de l'aldéhyde α-éthylcinnamique nous obtenons de l'éthylhexénal avec un rendement de 25 %.

Les crotonisations en milieu alcalin entre le benzaldéhyde et les aldéhydes aliphatiques fournissent des aldéhydes cinnamiques α-alcoyl-β-substitués ayant la structure trans. Il nous a paru utile de vérifier s'il en était de même lors d'une crotonisation en milieu acide. Nous avons oxydé l'aldéhyde α-pentylcinnamique selon la méthode à l'oxyde d'argent préconisée par BOGERT et DAVIDSON [6], et comme dans le cas d'un catalyseur alcalin nous avons obtenu l'acide trans-pentylcinnamique.

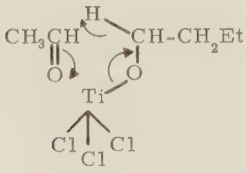


A la suite de ces résultats, il semblait particulièrement intéressant d'employer ces acétals avec des aldéhydes aliphatiques. En effet dans le cas le plus général la condensation des deux aldéhydes conduit à quatre aldéhydes α, β-éthyléniques différents. Cet inconvénient semblait pouvoir être évité puisque dans les expériences précédentes la partie aldéhydique libérée de l'acétal ne se crotonisait pas sur elle-même. En fait nos efforts pour étendre cette réaction aux aldéhydes aliphatiques ont échoué.

Une série d'expériences effectuées sur l'acétaldéhyde et les acétals du butanal en vue d'obtenir l'éthyl-2 buténal, nous a permis cependant de faire plusieurs constatations. Avec le diheptoxy-butane nous obtenons uniquement de l'éthyl-2 hexénal et du crotonaldéhyde, ce qui confirme le fait que les acétals d'alcools lourds s'ouvrent plus difficilement, l'acétaldéhyde a alors tendance à se crotoniser sur lui-même.

Avec le dibutoxy-1,1 butane les rendements les meilleurs en éthyl-2 buténal sont obtenus en employant le trichlorobutoxy-titane comme réactif (Réaction I). Comme nous l'avons vu dans la première partie, celui-ci doit participer à la réaction, le butanol s'oxydant d'abord en butanal, pour se crotoniser ensuite sur l'acétaldéhyde. (Réaction II).

I $CH_3CHO + Pr\text{-}CH(OBu)_2 \xrightarrow[TiCl_3OBu]{} CH_3\text{-}CH{=}C(Et)\text{-}CHO + 2\,BuOH$

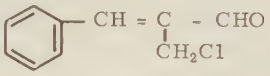
II 

$\longrightarrow CH_3CH_2OTiCl_3 + PrCHO$

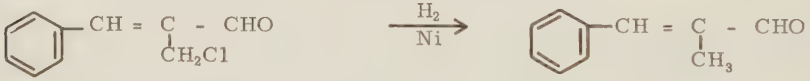
2) ACTION DU BENZALDEHYDE SUR LE DIETHOXY-1,1 PROPENE-2 (diéthylacétal de l'acroléine).

Le cas de l'acroléine nous a semblé intéressant à étudier. En effet cet aldéhyde ne possède pas d'hydrogène mobile en α du groupement carbonyle lui permettant de se crotoniser facilement. On pouvait se demander comment évoluerait alors la réaction.

C'est ainsi qu'en faisant agir le benzaldéhyde sur le diéthoxy-1,1 propène-2 en présence de trichlorobutoxy-titane, nous avons obtenu l'aldéhyde α-(chlorométhyl)-cinnamique ou phényl-3 (chlorométhyl)-2 propène-2 al. (17).



Nous avons identifié cet aldéhyde de la façon suivante. Une hydrogénation à pression normale sur nickel de Raney remplace le chlore par un hydrogène en respectant la double liaison carbone-carbone et le groupement carbonyle.



Nous avons ensuite traité l'aldéhyde ainsi obtenu par le tétroxyde d'osmium puis par le periodate de sodium selon la technique mise au point par LEMIEUX et ses Collaborateurs (18) pour des composés tels que le stilbène et le styrolène. En traitant par la dinitro-2,4 phénylhydrazine la phase organique nous avons obtenu la dinitro-2,4 phénylhydrazone du benzaldéhyde, tandis que la phase aqueuse nous donnait celle du méthylglyoxal. Nous étions donc en présence d'aldéhyde α-méthylcinnamique. Un point de fusion de mélange des semicarbazones avec un produit de synthèse, nous en a apporté la certitude.

Restait à déterminer la place du chlore dans l'aldéhyde de départ. Une recristallisation dans l'alcool à 50 % enlevait déjà le chlore avec formation d'acide chlorhydrique. Ce chlore était également facilement arraché par la

potasse alcoolique à froid, il ne pouvait donc être fixé directement sur la double liaison. Seule demeurait alors la possibilité d'un radical chlorométhyle en α du carbonyle.

Nous avons donc refait cet aldéhyde par synthèse en crotonisant le chloro-3 propanal sur le benzaldéhyde, effectivement nous avons obtenu un aldéhyde identique, leur point de fusion de mélange n'étant pas abaissé.

La formation de cet aldéhyde peut s'expliquer de la façon suivante : régénération de l'acroléine à partir de son acétal, (Réaction I) fixation d'acide chlorhydrique, provenant d'une légère hydrolyse du $TiCl_3$ OBu, sur la double liaison activée, (Réaction II), puis crotonisation avec le benzaldéhyde, (Réaction III).

I $CH_2 = CH\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{TiCl_3OBu} CH_2 = CH\text{-}CHO + 2\ EtOH$

II $CH_2 = CH\text{-}CHO + HCl \longrightarrow CH_2Cl\text{-}CH_2CHO$

III $CH_2Cl\text{-}CH_2CHO + C_6H_5\text{-}CHO \xrightarrow[TiCl_3OBu]{} C_6H_5\text{-}CH = C(CH_2Cl)\text{-}CHO + H_2O$

Dans cette réaction nous employons le trichlorobutoxy-titane au lieu du tétrachlorure de titane trop énergique qui nous donnait presque uniquement des produits de polymérisation.

Plusieurs réactions effectuées sur l'aldéhyde α-(chlorométhyl) - cinnamique, nous ont semblé intéressantes à signaler.

En traitant cet aldéhyde par la potasse dans l'alcool éthylique, nous remplaçons le chlore par le groupement éthoxy, pour obtenir l'aldéhyde α-(éthoxyméthyl) - cinnamique ou phényl-3 (éthoxyméthyl)-2 propène-2 al

$C_6H_5\text{-}CH = C(CH_2Cl)\text{-}CHO \xrightarrow[EtOH]{KOH} C_6H_5\text{-}CH = C(CH_2OEt)\text{-}CHO$

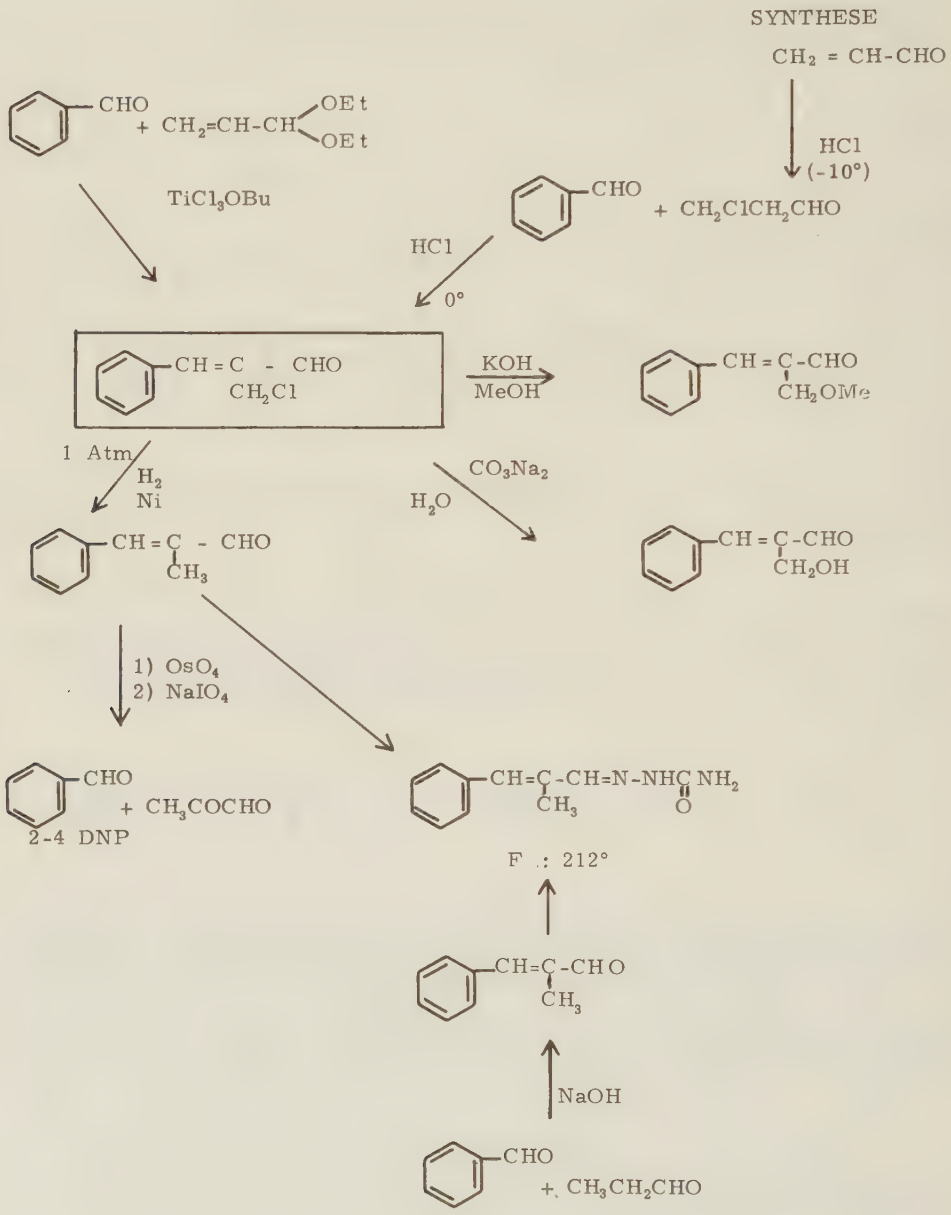
L'alcool méthylique nous permettait de placer le groupe méthoxy dans la même position. Il semble donc que par cette méthode on puisse obtenir toute une série d'aldéhydes α-alcoxy-α, β-éthyléniques.

En traitant d'autre part l'α-(chlorométhyl) - cinnamaldéhyde par une solution aqueuse de carbonate de sodium, on obtient l'aldol éthylénique correspondant le phényl-3 (hydroxyméthyl)-2 propène-2 al :

$C_6H_5\text{-}CH = C(CH_2Cl)\text{-}CHO \xrightarrow[H_2O]{CO_3Na_2} C_6H_5\text{-}CH = C(CH_2OH)\text{-}CHO$

Le spectre infra-rouge de ce composé présente en effet les bandes caractéristiques d'une fonction alcool et d'un groupement aldéhyde conjugué à une double liaison.

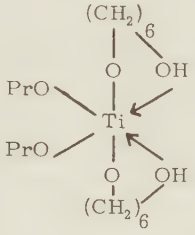
REACTIONS EFFECTUEES SUR L'α-CHLOROMETHYL CINNAMALDEHYDE.



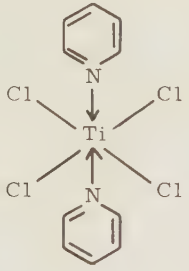
3) ACTION DU BENZALDEHYDE SUR LE DIETHOXY-1,1 BUTENE-2 (diéthyl-acétal du crotonaldéhyde).

Nous avons vu que la crotonisation de l'aldéhyde cinnamique avec le diéthoxy-1,1 éthane, nous conduisait au phényl-5 pentadiène-2,4 al :

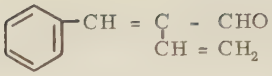
Il nous a semblé intéressant de voir si une synthèse semblable pouvait être faite en partant du benzaldéhyde et du diéthoxy-1,1 butène-2. En fait cette réaction donne de très mauvais rendements, en employant le tétrachlorure de titane. C'est alors que nous avons eu l'idée, pour atténuer l'action de notre catalyseur, de l'associer à deux molécules de pyridine. La littérature signale la possibilité de former des complexes hexavalents avec le titane. On peut ainsi obtenir des composés chélatés lorsqu'un ou plusieurs des radicaux alcoyles contiennent des groupes fonctionnels capables de chélater les deux valences de coordination du titane.



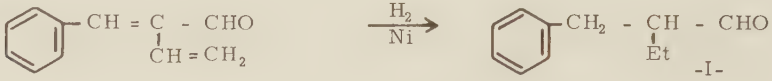
Nous pensons que les deux molécules de pyridine sont fixées de la même manière sur le titane.



En faisant réagir le benzaldéhyde sur le diéthoxy-1,1 butène-2 en présence de tétrachlorure de titane et de deux molécules de pyridine, nous n'obtenons pas le phénylpentadiénal mais l'aldéhyde α-vinylcinnamique ou phényl-3 vinyl-2 propène-2 al.



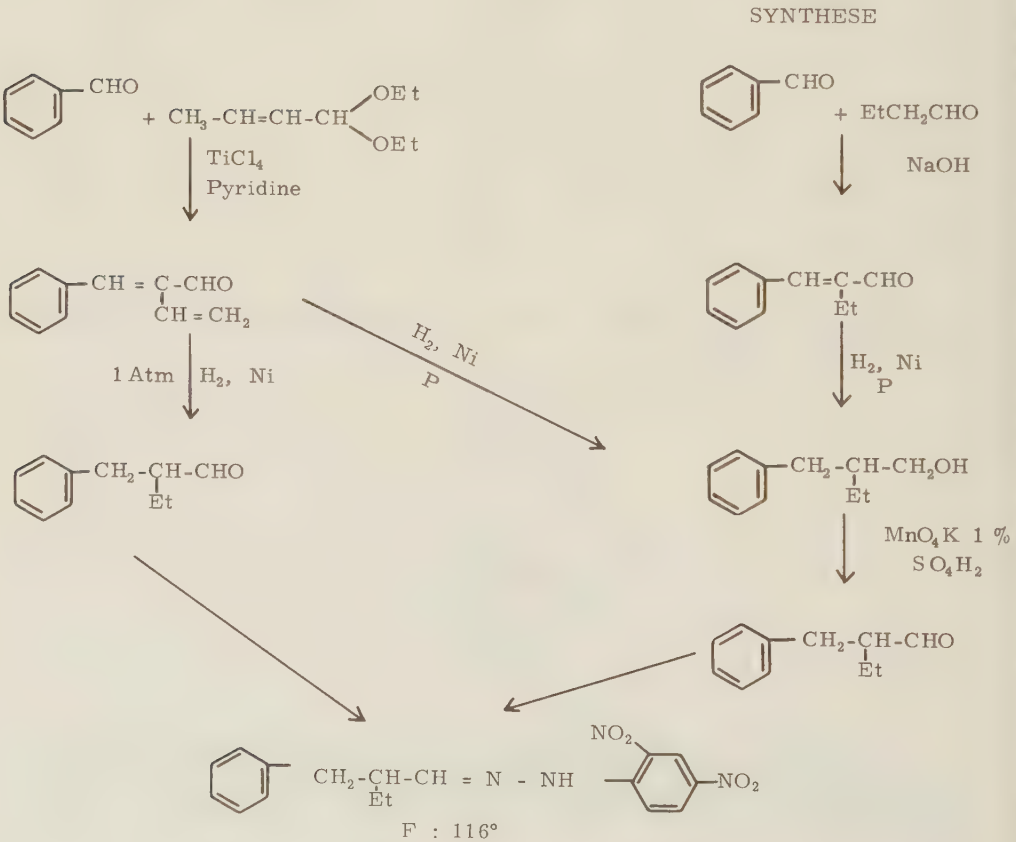
Nous avons déterminé la structure de cet aldéhyde par une hydrogénation ménagée qui nous a conduit au phényl-3 éthyl-2 propanal (I). Un point de fusion de mélange de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de cet aldéhyde avec celle d'un produit de synthèse obtenu à partir de l'aldéhyde α-éthylcinnamique a confirmé notre hypothèse.



-I-

Pour expliquer cette réaction, nous avons effectué plusieurs expériences.

IDENTIFICATION DE L'ALDEHYDE α-VINYLCINNAMIQUE.



Nous avons d'abord essayé de crotoniser le chloro-3 diéthoxy-1,1 butane sur le benzaldéhyde en présence de tétrachlorure de titane et de pyridine. En effet il paraissait logique de supposer une addition d'acide chlorhydrique sur la double liaison du crotonaldéhyde. Le chloro-3 butanal ainsi formé possédait alors les 2 hydrogènes en α du carbonyle nécessaires pour expliquer la réaction précédente. A notre étonnement, nous n'avons obtenu par cette méthode que du phényl pentadiénal. Le chloro-3 butanal, libéré de l'acétal, perd une molécule d'acide chlorhydrique avant de se crotoniser :

$$CH_3CHCl\ CH_2CH(OEt)_2 \xrightarrow[\text{Pyridine}]{TiCl_4} CH_3CHClCH_2CHO + 2\ EtOH$$

$$CH_3CHCl\ CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CH{-}CHO + HCl$$

$$+ CH_3CH{=}CH{-}CHO \xrightarrow[\text{Pyridine}]{TiCl_4}$$

$$CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O$$

On pouvait supposer que cette déchlorhydratation était due à la présence de pyridine dans le milieu réactionnel, nous avons alors tenté d'employer le tétrachlorure de titane seul : là encore nous aboutissons au phénylpentadiénal.

Il nous est alors apparu que les groupements éthoxy de l'acétal jouaient peut-être un rôle important dans cette réaction. En effet nous avions remarqué qu'en employant le crotonaldéhyde à la place de son acétal, la réaction n'avait pas lieu. Nous avons alors pensé que le mécanisme de la réaction pouvait être analogue à celui que nous rencontrerons avec les éthers-oxydes α, β-éthyléniques, précisément avec le même catalyseur.

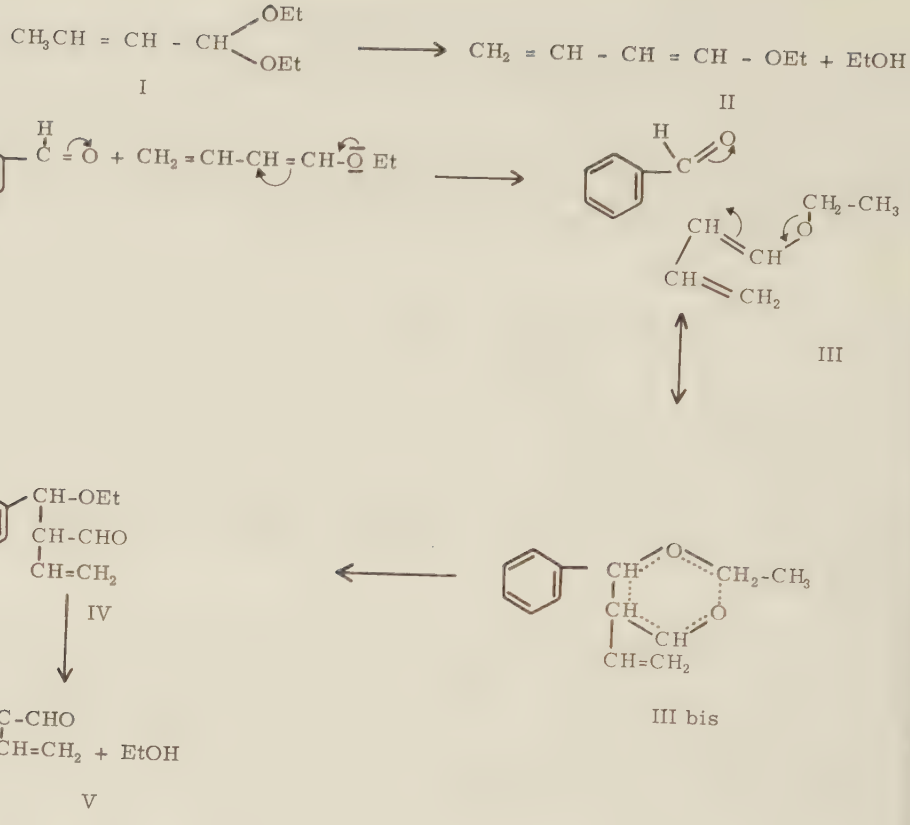
L'acétal (I) libère d'abord une molécule d'alcool éthylique pour donner un éther-oxyde diéthylénique (II), l'éthoxy-1 butadiène-1,3. Celui-ci s'additionne sur le carbonyle du benzaldéhyde (III). On a alors une migration du radical alcoyle et formation d'un alcoxy-3 aldéhyde (IV) qui se désalcoyle pour donner l'aldéhyde α-vinylcinnamique (V).

On peut se demander pourquoi, l'éther-oxyde éthylénique II s'additionne par le carbone 2 sur le carbone du carbonyle et non par le carbone 4, ce qui semblerait normal.

$$\overset{4}{CH_2} = \overset{3}{CH} - \overset{2}{CH} = \overset{1}{CH} - O\,Et$$

Mais on remarque alors que l'état de transition (III) n'est plus possible, puisque au lieu de former un cycle à 6 atomes, il en formerait un à 8 assez improbable.

Signalons enfin que la crotonisation aldéhyde cinnamique-diéthoxy-1,1 éthane en présence du même catalyseur, tétrachlorure de titane-pyridine nous fournit alors du phénylpentadiénal, ce qui est normal si l'on admet le même mécanisme que ci-dessus.


CH3CH = CH - CH(OEt)(OEt)
I
CH2 = CH - CH = CH - OEt + EtOH
II
III
III bis
IV
V

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DES ACÉTALS SUR LES ALDEHYDES EN PRÉSENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE OU DE SES DÉRIVÉS

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A - ACTION DES ACETALS DU FORMOL SUR LE BENZALDEHYDE.

1 - Benzaldéhyde - dibutoxy-méthane.

Dans un tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à décanter, on place 30 g de benzaldéhyde (0,3 mole) et 48 g (0,3 mole) de dibutoxy-méthane dissous dans 200 cm^3 de dichloréthane. On ajoute 57 g de tétrachlorure de titane (0,3 mole) goutte à goutte en agitant le contenu du tricol.

Le milieu réactionnel s'échauffe et on règle le débit de façon à ne pas dépasser 40°. Quand tout le $TiCl_4$ est ajouté on chauffe à reflux 10 heures en maintenant l'agitation.

On hydrolyse alors le contenu du tricol avec un poids égal de glace. On lave à l'eau, neutralise avec une solution saturée de carbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium. On distille. Après avoir chassé le solvant, on retrouve 10 g de chlorure de benzyle, puis 11 g de mélange, aldéhyde α-éthylcinnamique et phényl-3 éthyl-2 propène-2 ol-1.

$$Eb_{12} = 128 - 132° \qquad n_D^{20} = 1,5543$$

2 - Traitement du mélange aldéhyde - alcool au chlorhydrate de semicarbazide.

A 11 g du mélange précédent, dans un tricol muni d'un agitateur, on ajoute 50 cm^3 d'éthanol à 95° puis goutte à goutte en agitant, une solution de 15 g de chlorhydrate de semicarbazide et 20 g d'acétate de potassium dans 100 cm^3 d'eau. On a alors formation de deux phases liquides dans le tricol. On introduit la quantité d'éthanol juste nécessaire pour avoir un mélange homogène. On tiédit la solution en la portant à 30°, puis on laisse en contact une nuit en agitant. On filtre sur buchner le précipité obtenu.

a) Le filtrat est repris par 200 cm^3 d'eau puis est extrait trois fois avec 50 cm^3 d'éther. La solution éthérée est séchée. On chasse l'éther sous vide et on distillle le phényléthylpropénol 6,5 g.

$$Rdt = 15\ \% \qquad Eb_{20} = 137 - 140° \qquad n_D^{20} = 1,5387$$

constantes conformes à la littérature (15).

Indice de saponification de l'acétate de l'alcool :

PM trouvé : 191

PM calculé : 204 $C_{13}H_{16}O_2$

b) Le précipité séché sur buchner, puis à l'étuve à 50° fournit 4,7 g de produit brut. Rdt : 7 %

Recristallisé dans l'alcool absolu F : 203°

Point de fusion de mélange non abaissé avec la semicarbazone synthétisée par les méthodes de la littérature (12).

B - ACTION DES ACETALS D'ALDEHYDES SATURES ET INSATURES.

I - ACETALS D'ALDEHYDES SATURES.

1) Préparation des acétals.

Les acétals d'aldéhydes saturés que nous avons utilisés, sauf le diéthylacétal, ont été préparés par la méthode de C. GNANADICKAM (20), en utilisant le tétrachlorure de titane comme catalyseur.

On ajoute à l'alcool (2 moles) environ 5 % de son poids de tétrachlorure de titane, l'aldéhyde (1 mole) est ensuite additionné goutte à goutte, le tout étant maintenu dans un bain de glace. Le mélange réactionnel est ensuite abandonné pendant 48 heures. Puis il est lavé à l'eau, neutralisé par du carbonate de sodium, séché sur chlorure de calcium et distillé.

Le diéthylacétal est préparé selon la méthode indiquée par VOGEL (21).

2) Réaction des acétals sur les aldéhydes.

Les aldéhydes aromatiques que nous avons utilisés ont été fraîchement distillés avant chaque expérience pour éliminer toute trace d'acide correspondant.

Le mode opératoire général que nous avons utilisé est le suivant :

Un tricol, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, contient le mélange aldéhyde-acétal dilué dans du dichloro-1,2 éthane. Le tétrachlorure de titane dilué dans le même solvant est ajouté goutte à goutte sous agitation énergique. On maintient la température entre 30 et 40° C. Pendant cette addition le contenu du tricol passe du jaune au brun. On laisse ensuite en contact 14 h. Puis on hydrolyse par un poids égal de glace ; on lave une fois à l'eau et on neutralise avec une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium. On distille la phase organique après séchage sur sulfate de sodium.

3) Benzaldehyde - dipropoxy-1,1 éthane.

A 14 g d'acétal (0,10 mole) et 12 g de benzaldéhyde (0,11 mole) en solution dans 100 cm^3 de dichloréthane, on ajoute 9,5 g de $TiCl_4$ (0,05 mole). Après hydrolyse, séchage et distillation nous avons obtenu 10 g d'un produit dont les constantes sont les suivantes :

Eb_{12} = 122 - 124° n^{20} = 1,6172

Dinitro-2,4 phénylhydrazone recristallisée 2 fois dans l'alcool absolu :

$$F = 224 - 225°$$

Un point de fusion de mélange avec le même dérivé cristallisé de l'aldéhyde commercial confirme que nous obtenons l'aldéhyde cinnamique.

Le rendement est de 75 %.

4) Benzaldéhyde - dibutoxy-1-1 butane.

A 40 g d'acétal (0,5 mole) et 24 g de benzaldéhyde (0,22 mole) dans 200 cm^3 de dichloréthane on ajoute 19 g de Ti Cl_4 (0,1 mole). Comme ci-dessus on hydrolyse par de la glace, on obtient 26 g d'un produit dont les constantes correspondent à l'aldéhyde α-éthylcinnamique :

$$Eb_{13} = 127 - 130° \qquad n_D^{20} = 1,5779$$

Une semicarbazone de ce produit recristallisée 3 fois dans l'alcool à 95° présente un point de fusion de 204°.

Le rendement est de 85 %.

5) Benzaldéhyde - dipropoxy-1,1 heptane.

A 21 g d'acétal (0,10 mole) et 12 g de benzaldéhyde dans 100 cm^3 de dichloréthane, on ajoute 19 g de $TiCl_4$ (0,1 mole). On traite comme précédemment, on obtient l'aldéhyde α-pentylcinnamique (Rendement = 94 %).

$$Eb_{12} = 155 - 158° \qquad n_D^{20} = 1,5396$$

Semicarbazone recristallisée 2 fois dans l'alcool F = 117° conformément à la littérature (16).

6) Aldéhyde anisique - dibutoxy-1,1 butane.

A 16 g d'acétal (0,08 mole) et 13,6 g d'aldéhyde (0,1 mole) dans 100 cm^3 de dichloréthane, on ajoute 9,5 g de Ti Cl_4 (0,05 mole). Le mélange réactionnel traité comme plus haut donne 10 g d'un produit dont les constantes sont les suivantes :

$$Eb_{13} = 169 - 170° \qquad n_D^{20} = 1,6065$$

Correspondant au para-méthoxy α-éthylcinnamaldéhyde.

Le rendement est de 65 %.

7) Aldéhyde anisique - diéthoxy-1,1 éthane.

A 12 g d'acétal (0,1 mole) et 16 g d'aldéhyde (0,11 mole) dans 100 cm^3 de dichloréthane on ajoute 9,5 g de Ti Cl_4 (0,05 mole). Après le traitement habituel, la distillation fractionnée donne 5 g de para-méthoxy-cinnamaldéhyde.

$$Eb_{15} = 172 - 175° \qquad \text{Littérature : } Eb_{15} = 170 - 175°$$

Dinitro-2,4 phénylhydrazone recristallisée 2 fois dans l'alcool absolu F = 210°. Ce point de fusion est conforme à celui indiqué par la littérature (22).

Le rendement est de 32 %.

8) Aldéhyde cinnamique - diéthoxy-1,1 éthane.

A une solution de 12 g d'acétal (0,1 mole) et 13 g d'aldéhyde (0,1 mole) dans 200 cm^3 de dichloréthane, maintenue à 0° par un bain de glace - chlorure de sodium, on ajoute goutte à goutte en agitant 11,5 g de Ti Cl_3OBu (0,05 mole) dissous dans 75 cm^3 de dichloréthane. On laisse le mélange réactionnel revenir lentement à la température ordinaire et on maintient en contact pendant 14 heures. On traite comme précédemment et on distille.

$$Eb_{13} = 157 - 162° \qquad n_D^{20} = 1,5934$$

Semicarbazone F = 248° 3 fois recristallisée dans l'alcool.

Ces constantes correspondent à celles du phénylpentadiénal.

Le phénylpentadiénal a d'autre part été préparé selon la méthode de KUHN et WINTERSTEIN (23).

$$Eb_{15} = 160 - 165° \qquad n_D^{20} = 1,6087$$

Le spectre infrarouge de cet aldéhyde est identique à celui obtenu par la méthode utilisant le tétrachlorure de titane.

Un point de fusion de mélange des semicarbazones n'est pas abaissé.

Analyse	$C_{12}H_{15}ON_3$			
Calculé %	C 66,97	H 6,04	O 7,44	N 19,53
Trouvé %	66,42	6,00	7,88	19,50

9) Benzaldéhyde - Butanal.

A 21 g de benzaldéhyde (0,2 mole) dissous dans 200 cm^3 de dichloréthane, on ajoute goutte à goutte 19 g de Ti Cl_4(0,1 mole) puis 14 g de butanal (0,2 mole) en maintenant l'agitation. On obtient 9 g d'aldéhyde α-éthylcinnamique (Rendement : 37 %)

$$Eb_{15} = 129 - 132° \qquad n_D^{20} = 1,5812$$

On retrouve en outre 6 g d'éthylhexénal

$$Eb_{12} = 57 - 59°$$

10) Acétaldéhyde - dibutoxy-1,1 butane.

On met dans un tricol de 500 cm^3 muni d'un agitateur et d'un réfrigérant 7 g d'aldéhyde (0,16 mole) et 20 g d'acétal (0,1 mole) dissous dans 150 cm^3 de dichloréthane. A la solution énergiquement refroidie par un bain de glace - chlorure de sodium, on ajoute goutte à goutte, en évitant tout échauffement, 23 g de Ti Cl_3OBu (0,1 mole) dissous dans 100 cm^3 de dichloréthane.

Le mélange réactionnel revient à la température ordinaire. On laisse en contact pendant 14 h. On traite ensuite comme plus haut. Une distillation fractionnée fournit 4,5 g d'un produit :

$$Eb = 125 - 130° \qquad n_D^{20} = 1,4465$$

Semicarbazone F = 195° après 2 recristallisations dans l'alcool.

Ces constantes concordent avec celles de l'éthyl-2 butène-2 al données par la littérature (24)

$$Eb = 132 - 134° \qquad n_D^{20} = 1,44762$$

Semicarbazone F = 194 - 195° conformément à la littérature (25)

Le rendement est de 45 %.

II ACTION DU BENZALDEHYDE SUR LE DIETHOXY-1,1 PROPENE. (diéthyl-acétal de l'acroléine).

1) Préparation de l'acétal de l'acroléine.

Nous avons suivi pour cette préparation le mode opératoire décrit dans ORGANIC SYNTHESES (26), en faisant réagir l'acroléine sur l'orthoformiate d'éthyle en présence de nitrate d'ammonium.

2) Benzaldéhyde - diéthoxy-1,1 propène.

Dans un tricol de 500 cm^3 muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on introduit 29 g d'acétal (0,22 mole) et 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) dissous dans 150 cm^3 de dichloréthane. On refroidit par un mélange glace - chlorure de sodium et on ajoute goutte à goutte en évitant tout échauffement 23 g de $TiCl_3OBu$ (0,1 mole) en solution dans 100 cm^3 de dichloréthane. Le mélange réactionnel est abandonné une nuit à température ordinaire puis hydrolysé par un poids égal de glace, neutralisé au carbonate de sodium, séché sur sulfate de sodium et distillé. On obtient 10 g d'un produit Eb_{14} : 158 - 161 cristallisant partiellement dans le récepteur. On sépare le liquide du solide par filtration : on isole ainsi 7 g de solide blanchâtre bien cristallisé. Nous n'avons pas pu identifier le liquide qui brunit très rapidement à l'air et se décompose partiellement à chaque redistillation.

Le solide est recristallisé 3 fois dans le mélange benzène-éther de pétrole F = 67,5°.

Les résultats de l'analyse élémentaire calculés pour la formule brute de l'aldéhyde α-(chlorométhyl) - cinnamique ne sont pas satisfaisants sans doute à cause de l'instabilité du produit.

$C_{10}H_9OCl$	Calc % : C =	66,47	H = 4,98	O = 8,86	Cl = 19,66
	Tr. % :	66,74	5,09	9,10	18,44
		66,31	5,12	9,67	18,81

Le rendement est de 22 % calculé par rapport au benzaldéhyde. La semicarbazone de cet aldéhyde recristallisée 3 fois dans l'alcool absolu présente un point de fusion de 227°.

Analyse

$C_{11}H_{12}ON_3Cl$	Calc % : C =	55,55	H = 5,05	O = 6,74	N = 17,70	Cl = 14,95
	Tr % :	55,85	5,19	7,01	17,62	14,27

Un dosage d'oxime effectué sur l'α-(chlorométhyl)-cinnamaldéhyde donne PM= 177 ; PM théorique = 180,5.

Un dosage de double liaison avec le brome chloroformé donne PM = 193.

L'oxime de cet aldéhyde fond à 146°. La dinitro-2,4 phénylhydrazone a un point de fusion de 148-150°.

3) Hydrogénation de l'aldéhyde α-(chlorométhyl)- cinnamique.

Dans un appareil à hydrogénation sous pression normale, 10 g d'aldéhyde en solution dans 250 cm^3 d'alcool absolu sont agités pendant environ 36 heures avec 5 g de nickel de RANEY, jusqu'à ce que le volume théorique d'hydrogène soit absorbé. La solution alcoolique se teinte en vert par formation de chlorure de nickel. On chasse la presque totalité de l'alcool sous pression réduite puis on reprend à l'éther et on lave à l'eau. La couche aqueuse est reprise trois fois à l'éther. Après évaporation de l'éther on obtient 5 g d'un produit

$$Eb_{12} = 122 - 124° \qquad n_D^{20} = 1,5964$$

Ces constantes correspondent à celles de l'aldéhyde α-méthyl-cinnamique.

Le spectre infrarouge de ce composé présente deux pics d'absorption caractéristiques d'une double liaison C = C conjuguée avec un carbonyle.

Le dosage d'oxime donne : PM = 154 (PM théorique = 146).

Semicarbazone de cet aldéhyde F = 212°

Analyse $C_{11}H_{13}ON_3$

Calc % =	C = 65,02	H = 6,40	O = 7,88	N = 20,68
Tr % =	65,16	6,44	7,81	20,58

Le point de fusion de cette semicarbazone n'est pas abaissé par mélange avec le même dérivé cristallisé d'un aldéhyde synthétisé de la manière suivante :

Le propanal est préparé par oxydation chromique du propanol (27). Le propanal ainsi obtenu est condensé à l'aldéhyde benzoïque en milieu alcalin (28) pour donner l'aldéhyde α-méthylcinnamique.

4) Oxydation de l'aldéhyde α-méthylcinnamique.

Dans un tricol de 100 cm^3, on agite à froid une solution de 0,88 g d'aldéhyde α-méthylcinnamique, obtenu à partir de l'aldéhyde chloré correspondant, dans 5 cm^3 d'eau pour 15 cm^3 de dioxanne. Le tétroxyde d'osmium (0,5 g) est dissous dans 15 cm^3 d'eau ; on introduit dans le tricol 3 cm^3 de cette solution (soit 10 mg de tétroxyde d'osmium). On observe un brunissement rapide du milieu réactionnel. On laisse en contact 5 minutes avant d'ajouter en 30 minutes par petites quantités 2,06 g de $Na\,I\,O_4$.

La coloration vire alors au jaune. On maintient en contact pendant 1 heure 30, puis on filtre. On reprend à l'éther et on fait une dinitro-2,4 phénylhydrazone sur la couche aqueuse et sur la couche organique.

La phase éthérée traitée par 5 cm^3 de dinitro, 2-4 phénylhydrazine dans l'acide sulfurique additionné de 7,5 cm^3 d'eau et de 35 cm^3 d'alcool à 95° est agitée pendant 1 heure. On filtre ensuite. Le précipité de dinitro-2,4 phénylhydrazone est recristallisé 2 fois dans l'alcool absolu F = 232°.

Un point de fusion de mélange avec le même dérivé cristallisé du benzaldéhyde n'est pas abaissé.

5) Synthèse de l'aldéhyde α-(chlorométhyl)-cinnamique.

Le chloro-3 propanal est préparé par la méthode de KIRRMANN et ses collaborateurs (29). On fait passer un courant de HCl sec dans l'acroléine refroidie à - 10° par un bain glace - chlorure de calcium.

Le chloro-3 propanal (6 g soit 0,065 mole) ainsi obtenu est condensé au benzaldéhyde (10 g soit 0,1 mole) en solution dans le dichloréthane, en présence d'HCl sec. Après lavage à l'eau, neutralisation par du carbonate de sodium et séchage sur sulfate de sodium, on obtient 2 g d'α-(chloro méthyl)-cinnamaldéhyde :

$$Eb_{13} = 158 - 160° \qquad F = 67,5°$$

Le point de fusion de mélange avec l'aldéhyde α-(chlorométhyl)-cinnamique obtenu avec $TiCl_3OBu$ n'est pas abaissé.

6) Traitement de l'aldéhyde α-(chlorométhyl)-cinnamique à la potasse éthanolique et méthanolique.

A 9 g (0,05 mole) d'aldéhyde chlorométhylcinnamique on ajoute une solution de 3 g de potasse (0,053 mole) dans 75 cm^3 d'alcool à 95°. On a immédiatement formation d'un précipité de chlorure de potassium. On chauffe au bain marie pendant 30 minutes. La majorité de l'alcool est chassée sous vide. On reprend à l'éther et on lave à l'eau et neutralise. On distille la phase organique, on obtient un palier :

$$Eb_{13} = 159 - 161° \qquad n_D^{20} = 1,5329 \qquad 6 \text{ g Rdt : } 60\ \%$$

Un dosage d'oxime donne 200 comme PM contre 190 théorique pour l'aldéhyde α-(éthoxyméthyl)-cinnamique.

La semicarbazone recristallisée 3 fois dans l'alcool absolu fond à 188°.

Analyse $C_{13}H_{17}N_3O_2$

Calc.	% :	C	63,15	H	6,88	O 12,95	N 17,00
Tr.	% :		63,19		7,04	13,25	17,00

Le traitement par la potasse méthanolique selon une méthode identique conduit à l'aldéhyde α-méthoxyméthyl)-cinnamique :

$$Eb_{12} = 157 - 160° \qquad n_D^{20} = 1,5452$$

Semicarbazone : F = 205°, après 3 recristallisations dans l'alcool.

Analyse $C_{12}H_{15}N_3O_2$

Calc. % :	C	61,77	H	6,44	O	13,74	N 18,03
Tr. % :		61,49		6,60		13,74	18,37

7) Traitement de l'aldéhyde α-(chlorométhyl)-cinnamique par une solution aqueuse de carbonate de sodium.

Dans un tricol de 500 cm³ muni d'un agitateur et d'un réfrigérant on introduit 9 g d'aldéhyde (0,05 mole) et 8 g de carbonate de sodium dissous dans 200 cm³ d'eau. Le mélange réactionnel est porté à 80° et maintenu à cette température pendant 5 heures. On décante la phase organique et on reprend la phase aqueuse à l'éther. La phase organique et la solution éthérée sont ensuite réunies, séchées sur sulfate de sodium et distillées. Après avoir chassé l'éther, on obtient un palier :

$$Eb_{12} = 161 - 162° \qquad n_D^{20} = 1,6118$$

correspondant à un produit visqueux qui distille en se décomposant partiellement.

Le spectre infrarouge de ce composé présente des bandes d'absorption correspondant à la fonction alcool et à une double liaison C = C conjuguée à un groupement carbonyle.

On obtient 3 g de cet aldéhyde. Le rendement est de 37 %. Semicarbazone : F = 207°, aldéhyde α-(hydroxyméthyl)-cinnamique.

III - ACTION DU BENZALDEHYDE SUR LE DIETHOXY-1,1 BUTENE. (diéthylacétal du crotonaldéhyde).

1) Préparation de l'acétal du crotonaldehyde.

Nous avons suivi pour cette préparation la méthode indiquée dans ORGANIC SYNTHESES (26), en faisant agir l'orthoformiate d'éthyle sur le crotonaldéhyde en présence de NO_3NH_4.

2) Benzaldéhyde-diéthoxy-1,1 butène.

Dans un tricol de 1 000 cm³ muni d'un agitateur et d'une ampoule à décanter, on introduit 38 g de tétrachlorure de titane (0,2 mole) dissous dans 200 cm³ de dichloréthane. On ajoute goutte à goutte 32 g de pyridine anhydre (0,4 mole) en solution dans 150 cm³ de dichloréthane. Le mélange s'échauffe et il se forme un précipité solide jaune insoluble. On refroidit alors le mélange par un bain glace - chlorure de sodium ; quand on a atteint 0° C, on ajoute goutte à goutte, par l'ampoule à décanter un mélange de 43 g de benzaldéhyde (0,4 mole) et 58 g de crotonaldéhyde diéthylacétal (0,4 mole) en maintenant la température à 0° environ. On laisse en contact 14 heures puis on hydrolyse et on neutralise par une solution aqueuse de carbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium. On distille. Après avoir chassé le solvant, on retrouve 13 g de benzaldéhyde n'ayant pas réagi et 10 g d'un produit dont les constantes sont les suivantes :

$$Eb_{14} = 135 - 140° \qquad n_D^{20} = 1,5672$$

Un dosage d'oxime donne comme PM = 148.

Le poids moléculaire théorique est de 158 pour l'α-vinylcinnamaldéhyde.

Le rendement est de 16 %.

Semicarbazone de cet aldéhyde après trois recristallisations dans l'alcool absolu : F : 185°.

Analyse $C_{12}H_{13}N_3O$

Calc. % :	C = 66,97	H = 6,04	O = 7,44	N = 19,53
Tr. % :	66,67	6,02	7,63	19,32

3) Hydrogénation de l'aldéhyde α-vinyl-cinnamique.

Cet aldéhyde en solution dans l'alcool absolu est hydrogéné sur nickel de RANEY à 120° sous 80 Kg de pression. A partir de 10 g d'aldéhyde on obtient 8 g de phényl-3 éthyl-2 propanol-1.

$$Eb_{14} = 132 - 135° \qquad n_D^{20} = 1,5100$$

Ces constantes sont voisines de celles de l'alcool obtenu par hydrogénation de l'aldéhyde α-éthylcinnamique :

$$Eb_{11} = 127 - 128° \qquad n_D^{20} = 1,5048$$

Les spectres infrarouges de ces deux alcools sont identiques. La littérature (30) donne comme constantes pour le phényl-3 éthyl-2 propanol

$$Eb_{15} = 134 - 135° \qquad n_D^{16} = 1,5180$$

4) Identification de l'aldéhyde α-vinyl-cinnamique.

a - 8 g d'aldéhyde (0,05 mole) en solution alcoolique sont hydrogénés sur nickel de RANEY à 50° et sous 20 Kg de pression. On arrête l'hydrogénation au bout de 4 heures. Dans ces conditions on obtient 3 g de produit :

$$Eb_{12} = 123 - 125°$$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone du phényl-3 éthyl-2 propanal ainsi obtenue présente un point de fusion de 115°. La littérature donne F = 116,5° (31).

b - D'autre part, le phényléthylpropanol de synthèse (2 g) est oxydé de la façon suivante :

Dans un tricol de 500 cm³ on met 1,5 g de permanganate de potassium, en solution dans 150 cm³ d'eau, avec l'alcool. On ajoute goutte à goutte 3 cm³ d'acide sulfurique concentré en agitant vigoureusement. La température est maintenue à 60° environ. On arrête la réaction au bout d'une heure et on décolore la solution par une solution aqueuse saturée d'acide oxalique.

On extrait trois fois à l'éther. Après évaporation de l'éther on fait une dinitro-2,4 phénylhydrazone sur la phase organique. Après 2 recristallisations, dans l'éthanol celle-ci fond à 116°.

Un point de fusion de mélange entre les deux dérivés cristallisés n'est pas abaissé.

5) Préparation du chloro-3 butanal diéthylacétal (chloro-3 diéthoxy-1,1 butane).

Nous avons suivi la méthode de WICHTERLE (32) en faisant tomber goutte à goutte le crotonaldéhyde dans l'alcool éthylique saturé d'HCl.

6) Action du chloro-3 diéthoxy-1,1 butane sur le benzaldéhyde.

36 g d'acétal (0,2 mole) et 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole), en solution dans 100 cm^3 de dichloréthane sont placés dans un tricol. Le mélange est refroidi dans la glace. Le $Ti\,Cl_3OBu$ en solution dans 100 cm^3 de dichloréthane est ajouté goutte à goutte en maintenant la température à 0°. On laisse en contact une nuit avant d'effectuer les traitements habituels ; hydrolyse, lavage, neutralisation au carbonate de sodium et séchage.

La distillation donne un palier Eb_{13} = 162 - 165° (2 g).

La semicarbazone de ce produit trois fois recristallisée dans l'alcool fond à 238° - 240° (point de fusion instantané).

Un point de fusion de mélange avec la semicarbazone du phénylpentadiénal obtenu par synthèse à la soude n'est pas abaissé.

7) Action du diéthoxy-1,1 éthane sur l'aldéhyde cinnamique en présence de $TiCl_4$ + Pyridine.

On reprend le mode opératoire utilisé pour l'aldéhyde vinylcinnamique. Après traitement classique et distillation on obtient du phénylpentadiénal avec un rendement de 10 %.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DES ÉTHERS-OXYDES α,β-ÉTHYLÉNIQUES SUR LES ALDEHYDES EN PRÉSENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE OU DE SES DÉRIVÉS

Nous avons vu dans la seconde partie de notre étude que seules les réactions de crotonisation aldéhyde-acétal, faisant intervenir les aldéhydes non polymérisables nous donnaient des rendements acceptables. Nous n'avions pu généraliser cette réaction d'une manière satisfaisante. Les éthers-oxydes α, β-éthyléniques présentaient par rapport aux acétals l'avantage d'une réactivité plus grande. On pouvait alors penser que les réactions secondaires de polymérisation seraient éliminées.

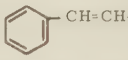
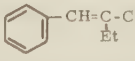
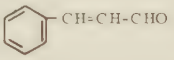
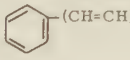
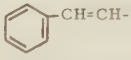
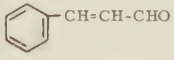
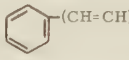
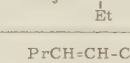
Quelques auteurs avaient déjà étudié l'action des éthers-oxydes éthyléniques sur les aldéhydes. COPENHAVER (33) fait agir le vinyléthyléther (éthoxyéthylène) sur le benzaldéhyde. Une étude de cette réaction a été faite par HOAGLIN et ses collaborateurs (34). Ils utilisent différents catalyseurs : trifluorure de bore, éthérate de trifluorure de bore, chlorure de zinc, chlorure mercurique, acide borique-acide oxalique. Ce dernier catalyseur leur fournissait les meilleurs résultats. Dans cette réaction, ils aboutissent à des β-alcoxy-aldéhydes qui, par désalcoxylation en milieu acide donnent des aldéhydes α, β-éthyléniques.

On voit que dans la liste des catalyseurs utilisés ci-dessus, certains, notamment le trifluorure de bore, présentent des points communs avec le tétrachlorure de titane. Nous nous sommes alors proposé d'utiliser ce catalyseur afin d'obtenir directement l'aldéhyde éthylénique sans isoler l'aldéhyde-éther, et c'est en celà que notre réaction diffère essentiellement de celle de HOAGLIN. Dans nos premières expériences avec les aldéhydes aromatiques nous avons utilisé le tétrachlorure de titane. Celui-ci s'est avéré par la suite trop énergique pour les aldéhydes aliphatiques, provoquant des réactions secondaires de polymérisation. Le tétrachlorure de titane additionné de pyridine, s'est alors révélé le catalyseur de choix pour cette condensation :

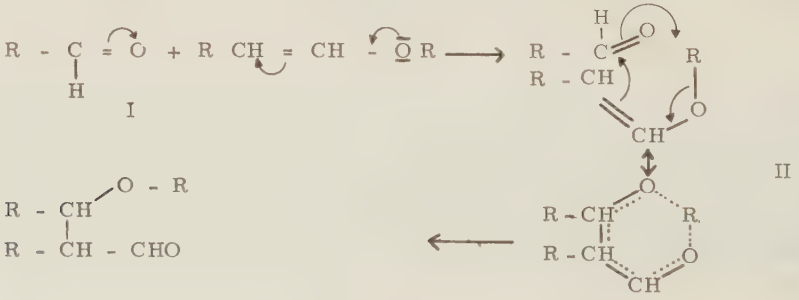
$$RCHO + RCH = CH - OR' \xrightarrow[\text{Pyridine}]{TiCl_4} RCH = \underset{\underset{R}{|}}{C} - CHO + R'OH$$

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

Comme HOAGLIN, nous avons remarqué que les éthers-oxydes éthyléniques portant un groupement alcoyle en β donnent les meilleurs rendements. Mais il semble qu'à l'encontre de ses observations la réaction s'effectue avec notre catalyseur plus facilement avec le butanal qu'avec le crotonaldéhyde. Enfin cette méthode apparait comme une bonne synthèse des aldéhydes aromatiques polyéthyléniques.

ALDEHYDE	ETHER-OXYDE ETHYLENIQUE	ALDEHYDE ETHYLENIQUE	CATALYSEUR	Rdt %
	CH_2=CH-OEt		$TiCl_4$	27
	EtCH=CH-OBu		$TiCl_4$	44
	CH_2=CH-OEt		$TiCl_4$	14
	CH_2=CH-OEt		$TiCl_4$ Pyridine	54
	CH_2=CH-OEt		$TiCl_4$ Pyridine	31
CH_3CHO	EtCH=CH-OBu		$TiCl_4$ Pyridine	36
PrCHO	CH_2=CH-OEt	PrCH=CH-CHO	$TiCl_4$ Pyridine	33
	CH_2=CH-OEt		$TiCl_4$ Pyridine	6
CH_3CH=CH-CHO	CH_2=CH-OEt	$CH_3(CH$=$CH)_2$-CHO	$TiCl_4$ Pyridine	21

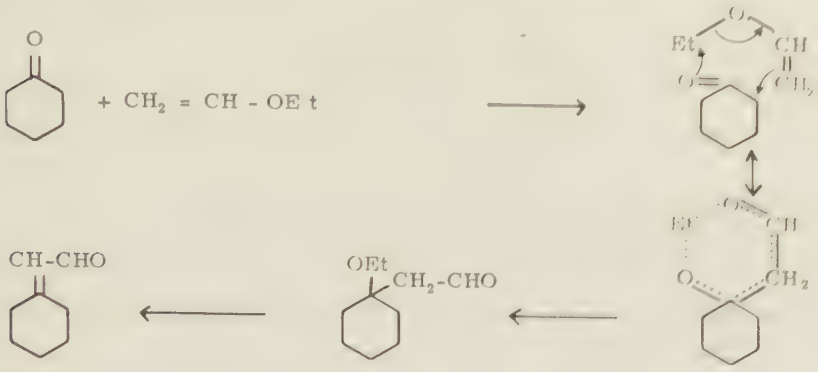
Une question restait à élucider quant au mécanisme réel de cette condensation. HOAGLIN et ses collaborateurs proposent le mécanisme suivant pour expliquer la formation de β-alcoxy-aldéhydes. La double liaison de l'éther-oxyde éthylénique (I) est polarisée par le groupement alcoxy en α. Dans un premier temps il y a addition sur le carbone du carbonyle pour donner le composé intermédiaire (II). Un mécanisme concerté circulaire fait ensuite migrer le radical alcoyle sur l'oxygène provenant de la fonction aldéhydique. On aboutit finalement à un β-alcoxy-aldéhyde (III).



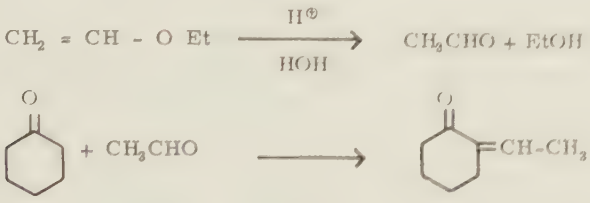
La scission de l'alcoyle à l'oxygène semble être normale en milieu acide (35).

N'isolant pas le stade aldéhyde-éther, nous n'étions pas sûr d'être en présence du même mécanisme. En effet, on pouvait tout aussi bien supposer qu'une trace d'eau régénérerait en milieu acide l'aldéhyde à partir de l'éther oxyde éthylénique et qu'une crotonisation normale s'opérerait ensuite.

Pour trancher entre ces deux hypothèses nous avons fait réagir la cyclohexanone sur le vinyléthyléther. Le mécanisme de Hoaglin devait être alors le suivant :



Alors qu'une crotonisation nous faisait aboutir à :



La première hypothèse s'est révélée exacte et bien qu'avec de mauvais rendements nous avons pu mettre en évidence la présence d'aldéhyde par un spectre infrarouge, le test à la fuschine et le point de fusion de la semicarbazone.

La faible importance des rendements obtenus avec la cyclohexanone n'exclut cependant pas que dans les autres cas il y ait concurrence entre les deux mécanismes proposés.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DES ÉTHERS-OXYDES α,β-ÉTHYLÉNIQUES SUR LES ALDEHYDES

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1) Préparation du butoxy-1 butene-2.

Pour préparer cet éther-oxyde α, β-éthylénique nous avons utilisé la méthode de HILL et WOODBERRY (36).

Cette méthode consiste à préparer le chloroéther et à traiter celui-ci à reflux par une amine tertiaire.

- Deux catalyseurs ont été utilisés pour condenser les éthers-oxydes éthyléniques sur les aldéhydes :

$Ti\,Cl_4$ à froid et $Ti\,Cl_4$ additionné de pyridine à chaud.

2) Méthode à froid avec le tétrachlorure de titane.

Dans un tricol muni d'une ampoule à décanter, d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, on place le tétrachlorure de titane en solution dans le dichloréthane. L'aldéhyde est ensuite ajouté goutte à goutte. La température est maintenue à 30° - 40° pendant l'addition. On refroidit ensuite le mélange réactionnel par un bain glace -Na Cl. Quand le contenu du tricol est à 0° on ajoute l'éther-oxyde éthylénique goutte à goutte. On laisse en contact 14 heures puis on hydrolyse, on lave, et on neutralise par du carbonate de sodium. Enfin on distille après séchage sur sulfate de sodium.

3) Méthode à chaud avec tétrachlorure de titane et pyridine.

Dans un tricol muni d'une ampoule à décanter, d'un agitateur et d'un réfrigérant, on place le tétrachlorure de titane, en solution dans le dichloréthane. La pyridine préalablement distillée sur potasse est ajoutée goutte à goutte. On observe un rapide échauffement et on maintient la température du milieu réactionnel entre 50° et 60°.

Quand toute la pyridine est ajoutée, on verse l'aldéhyde en une seule fois. Le contenu du tricol est alors porté, si nécessaire, à 40°. On verse ensuite goutte à goutte l'éther- oxyde éthylénique et on observe dans la plupart des cas un échauffement, la température montant jusqu'à 55° environ.

On laisse en contact une nuit et on hydrolyse, on lave, neutralise et distille comme plus haut.

4) Benzaldéhyde – vinyléthyléther (éthoxy-éthylène) – tétrachlorure de titane.

20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) et 5 g de tétrachlorure de titane (0,025 mole) dissous dans 150 cm³ de dichloréthane sont placés dans un tricol. Le mélange est refroidi dans la glace.

On ajoute goutte à goutte 14 g de vinyléthyléther (0,2 mole).

Après traitements habituels on obtient 7 g d'aldéhyde cinnamique.

$$Eb_{13} = 125 - 127° \qquad n_D^{20} = 1,6246$$

Rendement = 27 %.

5) Benzaldéhyde – Butoxy-butène – tétrachlorure de titane.

Dans le cas du butoxy-butène nous avons employé un mode opératoire un peu différent.

10 g de benzaldéhyde (0,1 mole) et 9 g de butoxy-butène (0,07 mole) dissous dans 150 cm³ de tétrachloréthane sont placés dans un tricol.

On ajoute goutte à goutte 9,5 g de tétrachlorure de titane (0,05 mole).

Après distillation, on obtient 7 g d'aldéhyde α-éthylcinnamique :

$$Eb_{13} = 132 - 135° \qquad n_D^{20} = 1,5874$$

Rendement = 44 %.

6) Aldéhyde cinnamique – vinyléthyléther–tétrachlorure de titane.

A 26 g d'aldéhyde (0,2 mole) et 5 g de tétrachlorure de titane (0,025 mole) sont ajoutés 14 g de vinyléthyléther (0,2 mole). Après distillation, on obtient 5 g de phénylpentadiénal

$$Eb_{13} = 160 - 165° \qquad Rdt = 14\ \%$$

7) Benzaldéhyde – vinyléthyléther – tétrachlorure de titane + pyridine.

4 g de pyridine (0,05 mole) sont ajoutés à 5 g de tétrachlorure de titane (0,025 mole). On additionne au mélange 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) puis, goutte à goutte 7 g de vinyléthyléther (0,1 mole).

On obtient, après distillation, 7 g d'aldéhyde cinnamique.

$$Rdt = 54\ \%$$

8) Aldéhyde cinnamique – vinyléthyléther – tétrachlorure de titane + pyridine.

8 g de pyridine (0,1 mole) sont ajoutés à 9,5 g de tétrachlorure de titane (0,05 mole). Puis on introduit 52 g d'aldéhyde cinnamique (0,4 mole), et goutte à goutte, 14 g de vinyléthyléther (0,2 mole). Pendant cette addition, la température du milieu réactionnel monte de 45 à 65°.

On obtient 10 g de phénylpentadiénal.

Eb_{12} = 158 - 163° conforme à la littérature (21)

n_D^{20} = 1,624 Rendement 31 %.

9) Acétaldéhyde - butoxy-butène - Tétrachlorure de titane + Pyridine.

On n'emploie pas dans ce cas le mode opératoire général.

On mélange 8 g de pyridine (0,1 mole) à une solution de 9,5 g (0,05 mole) de tétrachlorure de titane dans 150 cm³ de dichloréthane.

L'aldéhyde (15 g ; 0,34 mole) et l'éther-oxyde (13 g ; 0,1 mole) sont ajoutés goutte à goutte, le milieu réactionnel étant à 50°. Dans ce cas on n'observe pas d'échauffement.

On laisse en contact une nuit et on traite comme plus haut.

On distille à pression normale l'éthyl-2 butène-2 al :

Eb = 130 - 134° n_D^{20} = 1,4452 Rdt : 36 %

La littérature (24) donne pour cet aldéhyde

Eb = 132 - 134° n_D^{20} = 1,4476

La semicarbazone de cet aldéhyde fond à 195°

Ce point de fusion est conforme à celui de la littérature (25).

10) Butanal - vinyléthyléther - Tétrachlorure de titane + Pyridine.

A 9,5 g de tétrachlorure de titane (0,05 mole) dissous dans 150 cm³ de dichloréthane sont ajoutés 8 g de pyridine (0,1 mole). Puis on introduit 36 g de butanal (0,5 mole) et goutte à goutte, 18 g d'éther-oxyde éthylénique (0,25 mole).

On traite comme plus haut et on obtient après distillation, 8 g d'hexénal. Rendement = 33 %.

Eb = 143 - 147° n_D^{20} = 1,4395

Semicarbazone recristallisée 2 fois dans l'alcool : F = 175°. La littérature (37) indique Eb = 146° n_D^{13} = 1,4470 ; semicarbazone F = 175 - 176°.

11) Cyclohexanone - Vinyléthyléther - Tétrachlorure de titane + Pyridine.

A 9,5 g de tétrachlorure de titane (0,05 mole) dissous dans 150 cm³ de dichloréthane, on ajoute 8 g de pyridine (0,1 mole) puis 49 g de cyclohexanone (0,5 mole) et goutte à goutte, 18 g de vinyléthyléther (0,25 mole). On effectue les traitements habituels. On obtient après deux distillations 2 g de cyclohexylidène-acétaldéhyde : Rendement 6 %.

Eb_{13} = 85 - 90°

Semicarbazone de cet aldéhyde 3 fois recristallisée dans l'alcool absolu : F = 205°.

Ces constantes sont conformes à celles de la littérature (38).

Le spectre infrarouge et le test à la fuschine ont confirmé que nous étions en présence d'un aldéhyde.

12) Crotonaldéhyde - vinyléthyléther - Tétrachlorure de titane + Pyridine.

A 9,5 g de tétrachlorure de titane (0,05 mole) dissous dans 150 cm^3 de dichloréthane, on ajoute 8 g de pyridine (0,1 mole) puis 35 g de crotonaldéhyde (0,5 mole) et, goutte à goutte, 18 g de vinyléthyléther (0,25 mole).

On traite comme précédemment. Après distillation on obtient 5 g d'hexadiénal : (Rendement : 21 %).

$$Eb_{25} = 87 - 90° \qquad n_D^{20} = 1,5295$$

conformément à la littérature (39).

Un spectre infrarouge montre une bande importante correspondant à la double liaison C = C, conjuguée à une bande correspondant au groupement aldéhydique.

La semicarbazone de cet aldéhyde 3 fois recristallisée dans l'alcool a 200° comme point de fusion (40).

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DES MERCAPTALS SUR LE BENZALDEHYDE EN PRÉSENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE

PARTIE THÉORIQUE

1) PREPARATION DES MERCAPTALS.

Le tétrachlorure de titane s'était révélé un bon catalyseur de préparation des acétals, nous avons étendu, avec de bons rendements, cette réaction aux mercaptals. Sauf pour le méthyl-mercaptan, nous avons préparé les mercaptans par action du bromure correspondant sur la thiourée.

Les rendements obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

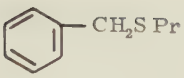
	Trioxyméthylène	Acétaldéhyde	Benzaldéhyde
MeSH	85 %	-	-
PrSH	94 %	94 %	65 %
All SH	-	92 %	-
BuSH	81 %	85 %	68 %

2) ACTION DES MERCAPTALS DU FORMOL SUR LE BENZALDEHYDE EN PRESENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE.

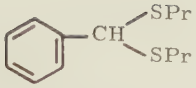
Nous avons vu dans la IIème partie de cet exposé que les acétals du formol et les acétals d'autres aldéhydes aliphatiques ont un comportement bien différent vis-à-vis du benzaldéhyde. Dans le premier cas, c'est la partie alcool qui joue un rôle important en s'oxydant en aldéhyde. Dans le second cas, au contraire, la partie alcool de l'acétal ne présente que peu d'influence et c'est la partie aldéhydique qui se crotonise sur le benzaldéhyde.

Il nous a semblé dès lors intéressant de voir si les mercaptals du formol se comportaient comme les acétals du même aldéhyde et si la partie mercaptan de ces composés était susceptible de jouer le même rôle que la partie alcool dans les réactions rencontrées plus haut.

Nous avons donc fait réagir le dipropylthio-méthane sur le benzaldéhyde en présence de tétrachlorure de titane. Contrairement à notre attente nous avons obtenu par cette méthode le benzylpropylthioéther (I) accompagné du α, α-(dipropylthio)-toluène (II).



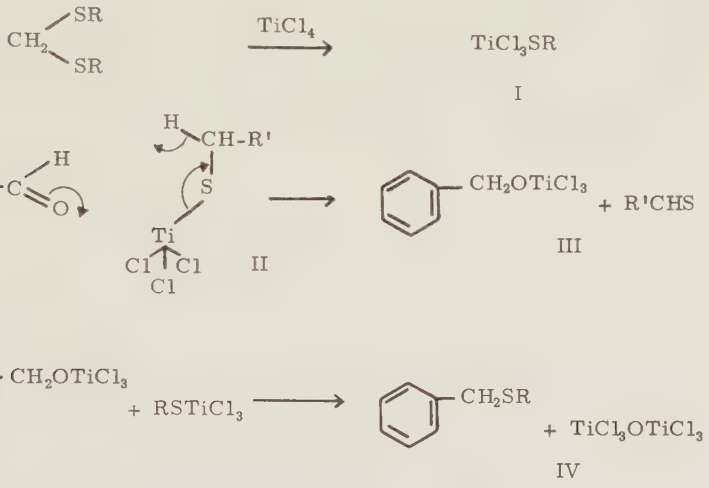
I



II

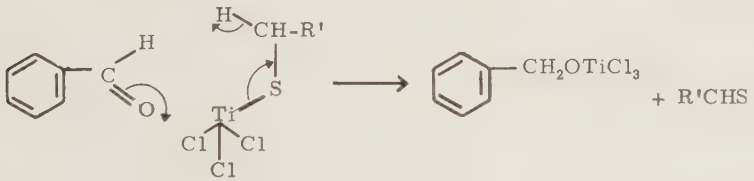
La première partie de la réaction, aboutissant à un thioéther, nous laissait supposer que nous étions en présence d'un échange fonctionnel analogue à celui rencontré avec les alcools. Nous inspirant des réactions précédentes nous proposons ici également une réduction du type Verley-Pondorff pour expliquer nos résultats.

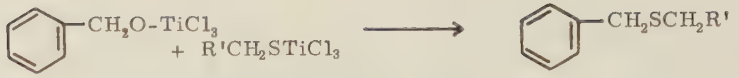
Dans un premier temps le groupe mercaptan du mercaptal vient se fixer sur le tétrachlorure de titane pour former un trichlorothio-titane (I). Celui-ci réduit, par un mécanisme circulaire concerté (II), l'aldéhyde benzoïque en alcool benzylique, qui se présente sous forme de trichloroalcoxy-titane (III). Enfin on a une condensation de celui-ci sur un trichlorothio-titane pour aboutir au thio-éther (IV).



Pour étayer ces suppositions, nous nous sommes livré à quelques expériences complémentaires.

En faisant réagir un trichlorothio-titane, obtenu par action du tétrachlorure de titane sur un thiol, sur le benzaldéhyde et dans les mêmes conditions que plus haut, nous avons abouti pareillement à un benzyl-thioéther :





D'autre part l'alcool benzylique traité également par un trichlorothio-titane, nous fournissait le même benzylthioéther.

Nous étions ainsi assuré qu'il y avait formation d'un trichlorothio-titane à partir du mercaptal et que l'alcool benzylique était bien l'intermédiaire que nous supposions.

Un seul point reste obscur dans cette réaction, nous n'avons jamais pu isoler le thio-aldéhyde pourtant nécessaire pour expliquer la réduction du benzaldéhyde en alcool benzylique. Nous pensons qu'il se polymérise immédiatement, les conditions opératoires étant assez dures puisque nous effectuons cette réaction à 50° en présence du tétrachlorure de titane. Remarquons d'ailleurs que les mercaptals sont beaucoup plus stables en milieu acide que las acétals et qu'il est nécessaire d'opérer à cette température.

Nous avons vu que nous obtenions à côté du thioéther l'α, α-(dipropyl-thio)-toluène dont la formation peut s'expliquer par un échange fonctionnel de la partie aldéhydique du mercaptal.

Nous avons mis en évidence le formol ainsi obtenu en faisant réagir la dinitro-2,4 phénylhydrazine sur les têtes de distillation des eaux de lavage après hydrolyse du mélange réactionnel.

Si dans la littérature on signale des échanges fonctionnels de la partie mercaptan, étudiés notamment par SHOSTAKOWSKI (41) et ses collaborateurs, nous n'avons pas rencontré de tels échanges sur la partie aldéhydique des mercaptals.

Nous avons effectué ces réactions sur les diméthyl, dipropyl et dibutyl-thio-méthane, les rendements que nous avons obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

Produits obtenus	$CH_2(SMe)_2$	$CH_2(SPr)_2$	$CH_2(SBu)_2$
	32 %	25 %	45 %
	27 %	14 %	17 %

Les thioéthers et mercaptals obtenus dans cette réaction ont été oxydés en sulfones et disulfones soumises ensuite à l'analyse élémentaire.

Dans le cas du (dibutylthio)-méthane nous n'avons pu séparer par distillation le mercaptal n'ayant pas réagi, du thioéther formé, les points d'ébullition étant trop proches. Nous avons calculé le rendement d'après l'indice de réfraction du mélange. Une oxydation de celui-ci nous donne la disulfone et la sulfone correspondantes. Nous avons pu isoler la sulfone pure par recristallisation dans l'alcool.

Pour les mercaptals du benzaldéhyde nous avons en outre utilisé comme moyen d'identification le fait qu'ils sont facilement coupés par le chlorure mercurique pour régénérer l'aldéhyde de départ.

Nous avons cherché ensuite à étendre cette réaction à d'autres aldéhydes notamment au butanal, isobutanal, hexanal et aldéhyde cinnamique. Tous nos essais se sont révélés négatifs. Les aldéhydes aliphatiques en effet se polymérisent trop facilement à la température de la réaction.

QUATRIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES MERCAPTALS

1) PREPARATION DES MERCAPTANS.

Nous avons suivi pour préparer les mercaptans, la méthode indiquée dans VOGEL (42) en faisant réagir la thiourée sur un bromure. Le bromure d'alkyl isothiouronium obtenu

$$\left[R\text{-}S\text{-}C(=NH_2)(-NH_2) \right]^+ Br^-$$

est ensuite hydrolysé par une solution de soude.

Seul le méthyl-mercaptan n'a pas été préparé par cette méthode.

2) PREPARATION DES MERCAPTALS.

Nous avons utilisé le mode opératoire suivant. Une mole de mercaptan est placé dans un tricol refroidi dans la glace. On ajoute goutte à goutte à ce mercaptan 5 % de son poids en Ti Cl_4. L'aldéhyde (0,5 mole) est ensuite introduit par petites quantités. On laisse en contact une nuit.

Dans le cas des mercaptals du formol nous avons utilisé le trioxyméthylène que l'on peut ajouter sans inconvénient en une seule fois au mélange mercaptan-tétrachlorure de titane. Pour permettre un meilleur contact on peut agiter pendant 10 heures.

Dans le cas où nous avons utilisé le méthane - thiol gazeux, nous avons fait barboter une quantité stoechiométrique de celui-ci dans le mélange tétrachlorure de titane - aldéhyde en solution dans le dichloréthane refroidi par un bain de glace-chlorure de sodium.

On hydrolyse ensuite, lave à l'eau et neutralise au carbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium. On distille.

Les rendements, indices et points d'ébullition que nous avons obtenus, sont consignés dans le tableau suivant :

	TRIOXY-METHYLENE			ACETALDEHYDE			BENZALDEHYDE		
	Eb.	n_D^{20}	Rdt.	Eb.	n_D^{20}	Rdt.	Eb.	n_D^{20}	Rdt.
CH_3SH	$Eb/_{760}$ 148-150		85%						
C_3H_7SH	$Eb/_{13}$ 93-95	1,4906	94%	$Eb/_{12}$ 115-119	1,4943	94 %	$Eb/_{15}$ 176	1,5550	65 %
$CH_2=CH\ CH_2SH$				$Eb/_{12}$ 118-121	1,5176	92 %			
C_4H_9SH	$Eb/_{16}$ 132	1,4947	81%	$Eb/_{12}$ 135-140	1,4912	85 %	$Eb/_{14}$ 180-182	1,5440	68 %

Certains des mercaptals, que nous avons obtenus, ou de leurs disulfones correspondantes ont été soumis à l'analyse élémentaire. Les résultats en sont consignés dans le tableau suivant :

		C	H	O	S	
	Calc. %	65.00	8.33		26.66	$C_{13}H_{20}S_2$
	Tr. %	64.89	8.28		26.75	
	Calc. %	67.27	8.95		23.87	$C_{15}H_{24}S_2$
	Tr. %	66.93	8.90		24.23	
$CH_3CH(SBu)_2$	Calc. %	58.25	10.68		31.07	$C_{10}H_{22}S_2$
	Tr. %	58.80	10.94		30.54	
$CH_3CH(SCH=CH-CH)_2$	Calc. %	55.17	8.04		36.78	$C_8H_{14}S_2$
	Tr. %	54.95	8.22		36.79	
$CH_2(SO_2Pr)_2$	Calc. %	36.84	7.02		28.07	$C_7H_{16}S_2O_4$
	Tr. %	36.92	6.72		27.80	
$CH_2\ (SO_2Bu)_2$	Calc. %	42.19	7.81	25.00	25.00	$C_9H_{20}S_2O_4$
	Tr. %	41.83	7.61	25.02	25.02	

Le (diallylthio)-1, 1éthane n'est pas signalé dans la littérature.

CHAPITRE II

ACTION DES MERCAPTALS DU FORMOL SUR LE BENZALDEHYDE

MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule à décanter et d'un thermomètre, on dissout le benzaldéhyde et le mercaptal dissous dans du dichloréthane. Le tétrachlorure de titane dissous dans le même solvant est ajouté suffisamment rapidement pour amener la température du mélange réactionnel à environ 60° C.

Quand tout le tétrachlorure de titane a été ajouté on laisse en contact 12 heures, le mélange revenant à température ordinaire.

On hydrolyse ensuite par un poids égal de glace, on lave à l'eau, on neutralise au carbonate de sodium et sèche sur sulfate de sodium puis on distille.

I - ACTION DU DIMETHYLTHIO-METHANE SUR LE BENZALDEHYDE.

20 g de dimethylthiol-méthane (0,2 mole) et 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) sont dissous dans 150 cm^3 de dichloréthane. On ajoute 15 g de $TiCl_4$ goutte à goutte. Après traitement habituel on distille deux fractions :

a - Eb_{15} = 95-100° n_D^{20} = 1,5711 9 g

Le rendement est de 32 % pour le benzylméthylthioéther.

La litterature donne : Eb = 187-188° (43).

b - Eb_{15} = 140-145° n_D^{20} = 1,5925 9 g

Le rendement est de 27 % en diméthylthio-toluène.

- Oxydation du benzylmethylthioether.

7 g de thioéther sont placés dans un tricol avec 7 g d'acide sulfurique concentré dissous dans 50 cm^3 d'eau ; on ajoute le permanganate de potassium en poudre (7 g) par petites quantités au fur et à mesure qu'il se décolore dans le tricol. On maintient la température aux environs de 60°.

On recristallise le produit obtenu 3 fois dans l'alcool absolu.

La benzyl-méthyl-sulfone obtenue fond à 125°.

La littérature (44) donne 127° comme point de fusion.

Le résultat de l'analyse élémentaire est le suivant :

Analyse

	$C_8H_{10}S\ O_2$		
Calc. % :	C 56,47	H 5,88	S 18,82
Tr. % :	55,79	5,95	18,95

- Oxydation de l' α, α- (diméthylthio)-toluène. -

On reprend le même mode opératoire que précédemment. Après 3 recristallisations dans l'alcool absolu, l'α, α-(diméthane-sulfonyl)-toluène obtenu a 166° comme point de fusion.

La littérature (45) donne F = 162-163° pour ce composé.

Le résultat de l'analyse élémentaire est le suivant :

	$C_9H_{12}S_2O_4$		
Calc. % :	C 43,54	H 4,84	S 25,81
Tr. % :	42,99	4,95	25,17

2 - ACTION DU (DIPROPYLTHIO)-METHANE SUR LE BENZALDEHYDE.

33 g de (dipropyl thio)-méthane (0,2 mole) sont ajoutés à 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole) puis 19 g de $TiCl_4$ (0,1 mole) goutte à goutte.

Après traitement habituel, on distille.

On obtient deux fractions :

a - Eb_{15} = 115 - 118° $\quad n_D^{20}$ = 1,5333

correspondant au benzylpropylthioéther.

La littérature (46) donne pour ce corps :

Eb_{12} = 110° $\quad n_D^{20}$ = 1,5429

Nous avons un indice de réfraction plus bas que celui de la littérature du fait de la présence d'un peu de dipropylthio-méthane n'ayant pas réagi :

Eb_{12} = 98° $\quad n_D^{20}$ = 1,4906

b - Eb_{15} = 172 -.176° $\quad n_D^{20}$ = 1,5544

Correspondant au α, α-(dipropylthio)-toluène.

Refait par synthèse à partir du benzaldéhyde et du propylmercaptan on obtient :

Eb_{13} = 170° $\quad n_D^{20}$ = 1,5555

soumis à l'analyse élémentaire, nous obtenons pour ce composé :

$C_{13}H_{20}S_2$

Calculé % : C 65,00 H 8,33 S 26,66

Trouvé % : 65,09 8,39 27,37

- Oxydation du benzylpropylthioether.

On opère dans les mêmes conditions que précédemment. On obtient la benzyl-propyl sulfone qui, trois fois recristallisée dans l'alcool absolu, a 88°5 comme point de fusion.

La littérature (47) donne 88-89°5 comme point de fusion de ce composé.

Cette sulfone soumise à l'analyse élémentaire nous a fourni les résultats suivants :

$C_{10}H_{14}S\ O_2$

Calculé % : C 60,60 H 7,07 O 16,16 S 16,16

Trouvé % : 60,84 7,08 16,01 15,98

- Oxydation du α, α-(dipropylthio)-toluène.

L'oxydation conduite dans les mêmes conditions que précédemment nous a fourni la disulfone correspondante F = 133°.

Celle-ci a été soumise à l'analyse élémentaire :

$C_{13}H_{20}S_2O_4$

Calculé % : C 51,32 H 6,58 S 21,05

Trouvé % : 49,91 6,92 21,28

En outre nous avons fait un point de fusion de mélange avec la disulfone du produit de synthèse. Le point de fusion n'est pas abaissé.

- Action du Chlorure mercurique sur l' α, α-(dipropylthio)-toluène.

On ajoute 2 cm³ de dipropylthio-toluène à une solution de 1 g de chlorure mercurique dans 20 cm³ d'eau.

On porte à ébullition 2 à 3 minutes en agitant. On décante à chaud et on fait une dinitro-2,4 phénylhydrazone sur la phase aqueuse.

Après deux recristallisations dans l'alcool absolu, la dinitro-2,4 phénylhydrazone fond à 237°.

Un point de fusion de mélange n'est pas abaissé avec le même dérivé cristallisé du benzaldéhyde.

3 - ACTION DU DIBUTYLTHIO-METHANE SUR LE BENZALDEHYDE.

A 19 g de dibutylthio-méthane (0,1 mole) on ajoute 10 g de benzaldéhyde (0,1 mole) et 19 g de $TiCl_4$ (0,1 mole).

Après distillation on obtient :

a - Eb_{16} = 130 - 135° n_D^{20} = 1,5238 17 g

L'indice du butylbenzylthioéther est :

n_D^{20} = 1,5341

Et le point d'ébullition : Eb_{15} = 130-130,5° (48).

Le point d'ébullition et l'indice du dibutylthio-méthane sont :

Eb_{30} = 138° n_D^{20} = 1,4946

On a donc un mélange à 73 % de thioéther pour 27 % de mercaptal d'après les indices du mélange et des corps purs.

Ceci représente un poids réel de 13,5 g en thioéther.

Le rendement ainsi calculé est de 45 %.

b - Eb_{13} = 180 - 185° n_D^{20} = 1,5434 5 g

Soit un rendement de 17 % pour l' α, α-(dibutylthio)-toluène.

La littérature (49) donne Eb_4 = 167° pour ce composé.

- Oxydation du benzylbutylthioéther.

Ce thioéther soumis à l'oxydation dans les mêmes conditions que précédemment, nous a fourni la sulfone correspondante ayant 96° comme point de fusion.

La littérature (47) indique : F = 95 - 97°

Cette sulfone a été soumise à l'analyse élémentaire après quatre recristallisations dans l'alcool absolu.

$C_{11}H_{16}SO_2$

Calc. % : C 62,26 H 7,55 S 15,09

Tr. % : 62,52 7,65 15,23

Ces quatre recristallisations nous ont permis de séparer la benzylbutylsulfone du (dibutane-sulfonyl)-méthane.

- Oxydation de l' α, α-(dibutylthio)-toluène.

Ce mercaptal oxydé par le permanganate de potassium nous a fourni la sulfone correspondante ayant comme point de fusion après 3 recristallisations dans l'alcool absolu :

F = 86°

Conformément à la littérature (44).

Ce corps a été soumis à l'analyse élémentaire.

$C_{15}H_{24}S_2O_4$

Calc. % : C 54,22 H 7,23 S 19,27

Tr. % : 53,95 7,14 19,52

4 - ACTION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE SUR LE PROPYL-MERCAPTAN EN PRESENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE.

Dans un tricol muni d'une ampoule à décanter et d'un réfrigérant, à 11 g d'alcool benzylique (0,1 mole) et 8 g de propyl-mercaptan (0,1 mole) dissous dans 100 cm³ de toluène, on ajoute goutte à goutte 3 g de tétrachlorure de titane.

Quand cette addition est terminée on chauffe à reflux pendant 2 heures.

On hydrolyse, lave à l'eau et neutralise par une solution de carbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium et distille.

On obtient ainsi 6 g de benzylpropylthioéther.

Eb_{12} = 108-112° n_D^{20} = 1,5415

Après oxydation et recristallisation, on obtient la benzylpropyl-sulfone F = 85°.

5 - ACTION DU BUTYL-MERCAPTAN SUR LE BENZALDEHYDE EN PRESENCE DE TETRACHLORURE DE TITANE.

Dans un tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à décanter, on ajoute à 15 g de butane-thiol (0,25 mole) dans 100 cm³ de dichloréthane, 38 g de $Ti\,Cl_4$ (0,2 mole). On ajoute ensuite goutte à goutte 20 g de benzaldéhyde (0,2 mole).

On chauffe à reflux pendant 2 heures.

On hydrolyse et traite comme précédemment, la distillation nous fournit 6 g de benzylthioéther :

Rdt. : 18,5 %.

Eb_{12} = 130-135° n_D^{20} = 1,5324

L'oxydation de cette fraction nous donne la sulfone correspondante F=96,5°.

LISTE DES COMPOSÉS NOUVEAUX ISOLÉS

Phényl-3 (méthoxyméthyl)-2 propène-2 al

Phényl-3 (éthoxyméthyl)-2 propène-2 al

Phényl-3 (hydroxyméthyl)-2 propène-2 al

Phényl-3 vinyl-2 propène-2 al

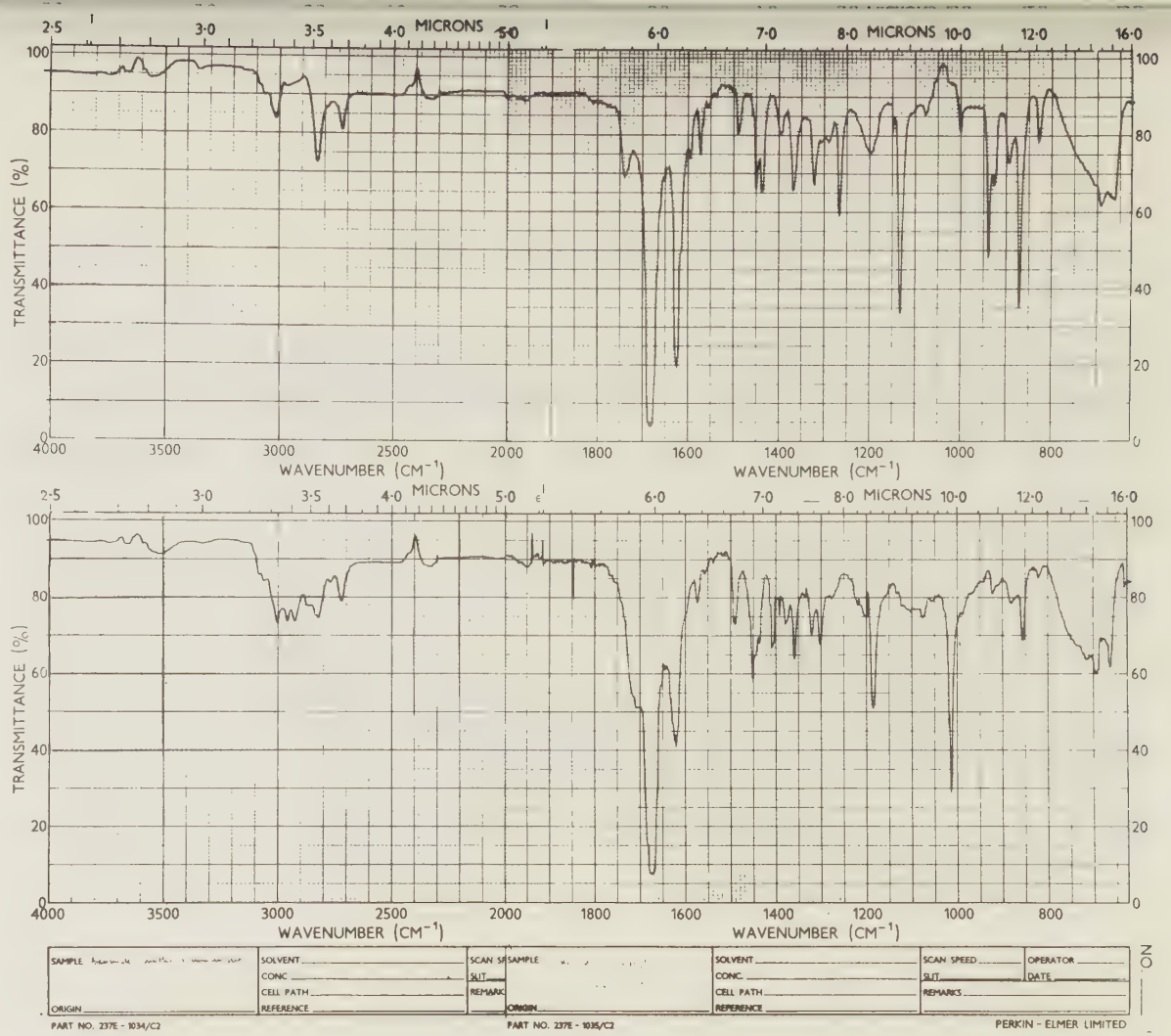
Diallylthio-1,1 éthane.

DONNÉES SPECTRALES

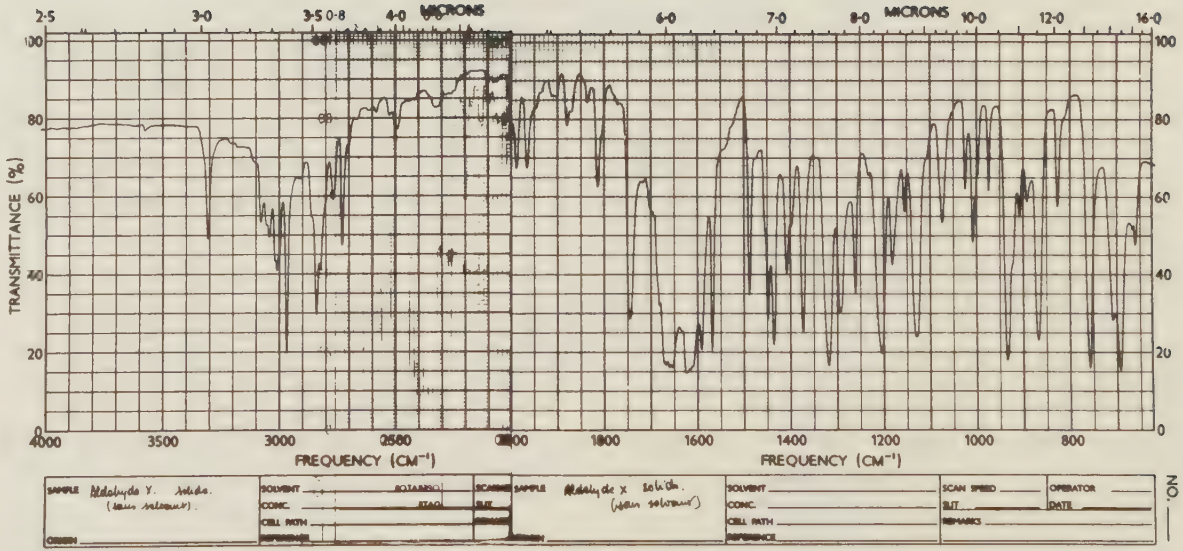
Nous présentons dans ce chapitre les spectres infrarouges de quelques composés rencontrés précédemment. Ces spectres ont été obtenus en utilisant un spectrographe PERKIN ELMER 237 et des cellules de chlorure de sodium.

Dans le tableau suivant, nous avons indiqué les fréquences des bandes les plus caractéristiques de quelques aldéhydes éthyléniques et polyéthyléniques.

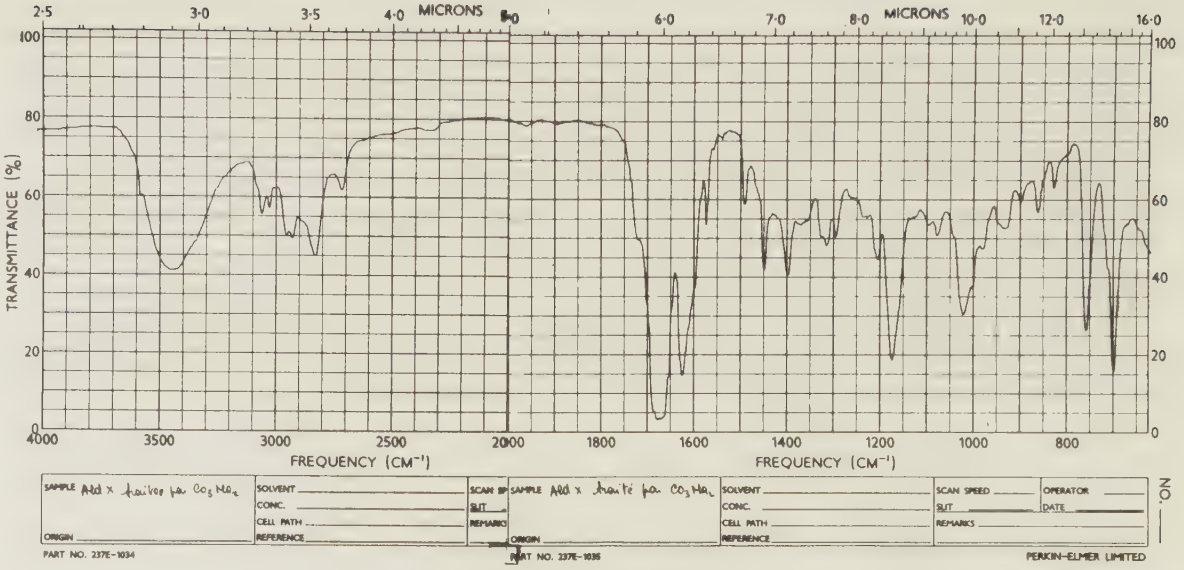
ALDEHYDE	SOLVANT CONCENTRATION	POSITION DE QUELQUES BANDES D'ABSORPTION. Cm^{-1}
	$CHCl_3$ 3 %	C=C 1625 C=O 1685
	$CHCl_3$ 3 %	1620 1675
	(solide)	1625 1660-1670
		1615 1670
		1615 1675 $CH=CH_2$ 925 (?)
	$CHCl_3$ 1 %	1620 1670
	$CHCl_3$ 1 %	1625 1685
		1625 1670-1680 OH 3450
$CH_3CH=CH-CH=CH-CHO$		1640 1680



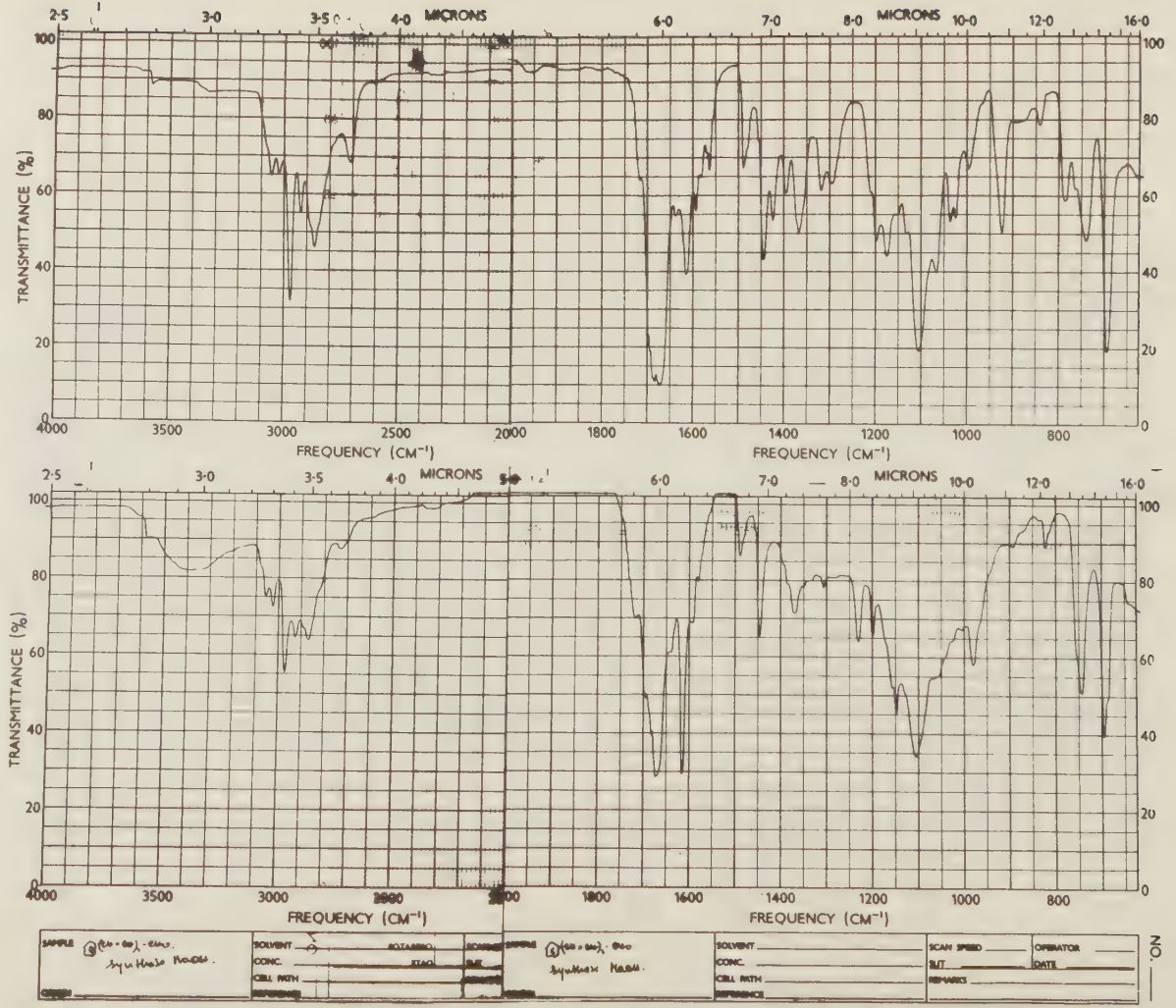
1. - Aldéhyde α-(chlorométhyl)-cinnamique - Aldéhyde α-méthylcinnamique (en solution dans $CHCl_3$)



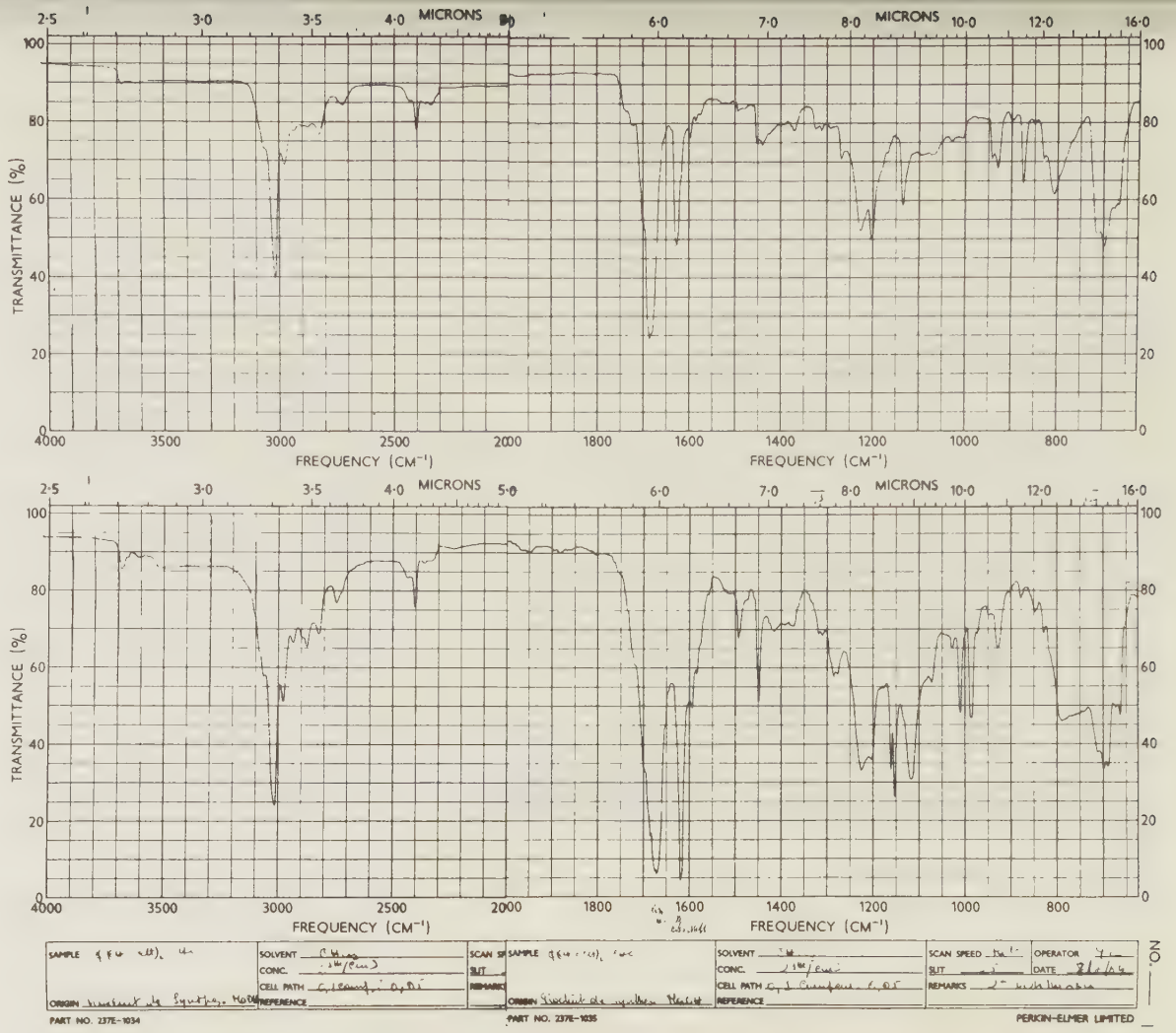
2. - Aldéhyde α-(chlorométhyl)-cinnamique.



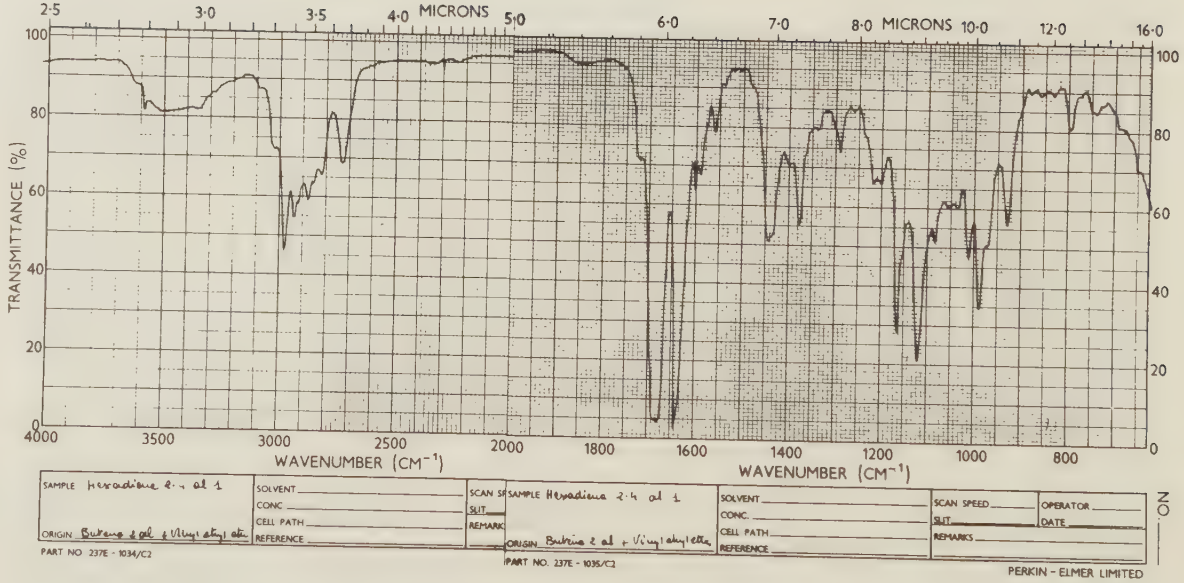
3. - Aldéhyde α-(hydroxyméthyl)-cinnamique.



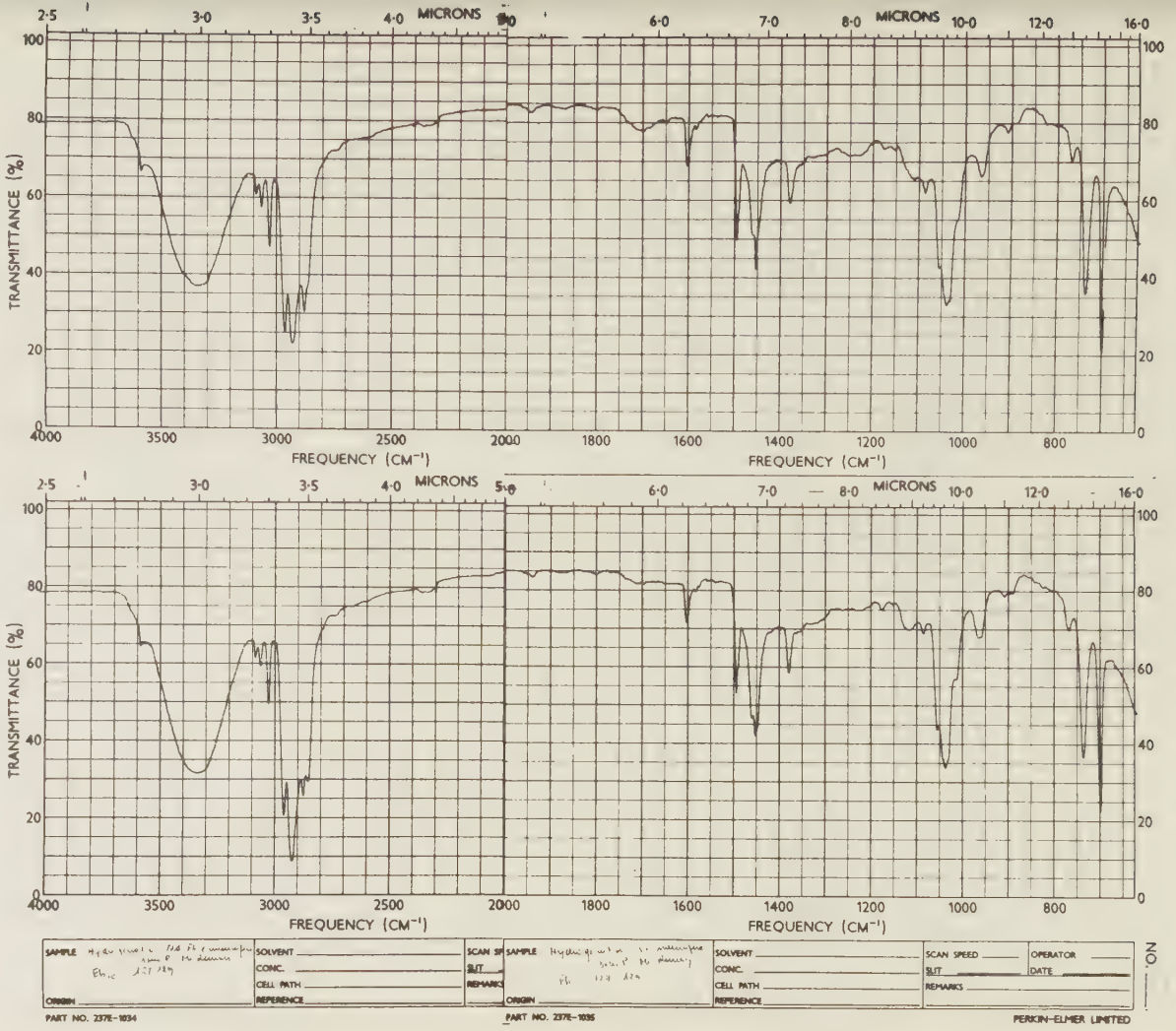
4. - Aldéhyde α-vinylcinnamique - Phényl-5 pentadiène-2,4 al.



5. - Aldéhyde α-vinylcinnamique - Phényl-5 pentadiène-2,4 al (en solution dans $CHCl_3$).



6. - Hexadiène-2,4 al.



7. - Phényl-3 éthyl-2 propanol-1 a- aldéhyde α-vinylcinnamique hydrogéné
b- synthèse.

Quelques remarques peuvent être faites à propos de ces spectres.

L'aldéhyde α-(chlorométhyl)-cinnamique en solution dans le chloroforme présente une légère élévation de la fréquence des bandes correspondant à la double liaison carbone-carbone et au groupement carbonyle par rapport à l'aldéhyde α-méthylcinnamique en solution dans le même solvant. Le spectre de l'aldéhyde α-(chlorométhyl)cinnamique solide sans solvant a été obtenu en chauffant progressivement à l'étuve une cellule démontable jusqu'à la température de fusion de ce composé.

La fréquence des bandes d'absorption correspondant à la double liaison carbone-carbone et au groupement carbonyle dans le cas de l'aldéhyde α-vinylcinnamique est plus élevée que celles du phénylpentadiénal. Cette différence est surtout marquée en solution dans le chloroforme. Ce fait conformément aux travaux de E. BLOUT (50) et de ses collaborateurs, permet de supposer que la conjugaison entre la double liaison carbone-carbone et le groupement carbonyle est moins accentuée dans le cas du vinylcinnamaldéhyde que dans celui du phénylpentadiénal.

Le spectre infrarouge du vinylcinnamaldéhyde sans solvant présente en outre une bande d'absorption à 925 cm-I qui pourrait correspondre au groupe vinyle en accord avec W. BRUGEL (51).

Nous avons enfin présenté à titre comparatif les spectres du phényl-3 éthyl-2 propanol, provenant de l'hydrogénation de l'aldéhyde vinylcinnamique, et celui du même alcool de synthèse.

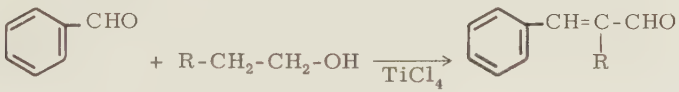
CONCLUSION

Les travaux de C. GNANADICKAM, B. RAIZON (52), et DE FONDEVILLE ont montré avec évidence qu'un mélange d'aldéhyde et d'alcool aliphatiques conduit en présence de tétrachlorure de titane aux dérivés monoalcoxylés des diols-1,3.

Ces auteurs ne s'étaient pas penchés sur le cas particulier dans lequel la fonction aldéhyde est portée par un groupement aromatique. Dans ce cas en opérant à température plus élevée, la réaction prend une allure totalement différente et fournit non pas des alcoxy-alcools suivant le schéma :

$$RCH_2CHO + R'CH_2OH \xrightarrow[TiCl_4]{} R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle OCH_2R'}{\underset{|}{CH}}\text{-}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{CH}}\text{-}CH_2OH$$

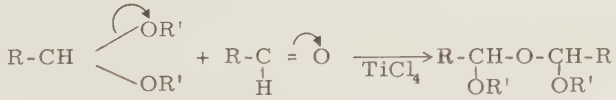
mais des aldéhydes α, β-éthyléniques, suivant :.



On pourrait se demander pourquoi dans ce cas particulier la réaction s'arrête au stade aldéhydique. En fait la présence d'un groupement alcoxy en β du carbonyle semble nécessaire pour aboutir facilement à l'alcool correspondant :

$$R\text{-}\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CHO + R'CH_2OH \xrightarrow[TiCl_4]{} R\text{-}\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2CH_2OH + R'CHO$$

Dans la deuxième partie de notre travail, nous obtenons également des résultats très différents de ceux de C. GNANADICKAM. Ce dernier en faisant réagir un mélange d'aldéhyde et d'acétal sur le tétrachlorure de titane aboutissait à des bis-acétals :



Dans cette réaction, une seule liaison de l'acétal était rompue. Partant d'un même mélange aldéhyde-acétal, en utilisant toutefois des aldéhydes aromatiques, et en présence de tétrachlorure de titane nous obtenons des aldéhydes α,β-éthyléniques, avec rupture des deux liaisons de la fonction acétal :

Enfin, nous avons proposé une nouvelle réaction permettant d'accéder directement aux aldéhydes éthyléniques et poly-éthyléniques par action d'un aldéhyde sur un éther-oxyde éthylénique.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons présenté une préparation pratique des mercaptals. D'autre part l'action des mercaptals du formol sur le benzaldéhyde nous a permis de compléter certains des résultats observés avec les acétals, en aboutissant en particulier à des thioéthers.

Nous avons observé d'autre part un échange fonctionnel de la partie aldéhydique des mercaptals non signalé dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. MEERWEIN, Ann. Chem., 1925, 221, 442.

(2) D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA et W. WARDLAW, J. Chem. Soc., 1952 p. 2 027, 4 204 et 5 020.

D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA et W. WARDLAW, J. Chem. Soc., 1958, p. 1 634.

R.C. MEHROTRA, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2 266.

D.C. BRADLEY, R.N.P. SINHA et W. WARDLAW, J. Chem. Soc., 1958 p. 4 651.

(3) C. GNANADICKAM et P. MASTAGLI, C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 1 445.

(4) A. DE FONDEVILLE, Thèse IIIe cycle, 1964, Paris.

(5) M. YAMASHITA et H. HONJO, J. Chem. Soc. Japan, 1942, 63, 1 335.

(6) J.W. CORNFORTH et R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1942, p. 688.

(7) FARBENFABRIKEN BAYER A.G., Brit. 716. 126, Sept. 29 1954.

(8) V. GRIGNARD et A. VESTERMAN, Bull. Soc. Chim., 1925, 37, 427.

(9) G.A. RAZUWAJEW, L.M. BOBINOWA et V.S. ETLIS, Tetrahedron, 6, 1959, 154.

(10) O.V. NOGINA, Kh FREIDLINA et A.N. NESMEYANOV, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk., 1950, p. 327.

(11) A.N. NESMEYANOV, E.M. BRAININA, R.Kh. FREIDLINA Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 94, 249-252 (1954).

(12) R. MICHELET, Bull. Soc. Chim., 1931, 49, [4], 859.

(13) FRANK, GIGERL, Monatsheft für Chemie, 49, 16-17 (1928).

(14) M. TIFFENEAU et P. WEILL, C.R. Acad. Sci., 1937, 204, 591.

(15) P. MASTAGLI, Thèse, Paris (1938) p. 83.

(16) M.T. BOGERT et D. DAVIDSON, J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 3 122.

(17) VO-QUANG YEN, Ann. Chim., 7, 785 (1962).

(18) R.U. LEMIEUX et E. VON RUDLOFF, Canad. J. Chem., 1955, 33, 1701.

(19) R. RAPPO, D.S. ALLEN, R.U. LEMIEUX et W. JOHNSON, J. Org. Chem., 1956, 21, 478.

(20) C. GNANADICKAM, Ann. Chim., 1962, 7, 13ème série.

(21) A. VOGEL, Practical organic Chemistry, 3ème édition, Longmans, Londres, 1962, p. 327.

(22) R.P. GANDHI, J.S. WALIA et S.M. MUKHERJI, J. Indian. Chem. Soc., 1957, 34, 509.

(23) R. KUHN et A. WINTERSTEIN, Helv. Chim. Acta., 1929, 12, 496.

(24) B. ZAAR, Chem. Zbl., 1930 [I], 197.

(25) B. GREDY, Bull. Soc. Chim., 1935, 2, (5e série), 1039.

(26) Organic Synthèses, Wiley, New-York, 1931, Tome XI, p. 1.

(27) A. VOGEL, Practical Organic Chemistry, 3ème édition, Longmans, Londres, 1962, p. 321.

(28) W.V. MILLER et Fr. KINKELIN, Ber, 1886, 19, 526.

(29) A. KIRRMANN, M. GOUDARD et M. CHAHIDZADEH, Bull. Soc. Chim., 1935, 2, 5ème série, 2147.

(30) P. MASTAGLI, Thèse, Paris, (1938) p. 77.

J.V. BROWN, Ann. Chem., 1926, 50, 451.

(31) Soc. des Usines RHONE-POULENC, Brit 850, 360, Oct. 5 1960.

(32) WICHTERLE, VAVRECKA, Collect. Trav. Chim. Tchécosl., 10 (1938) 494.

(33) J.W. COPENHAVER, U.S. Patent, N° 2, 543, 312, Feb. 27 1951.

(34) R. HOAGLIN, D.G. KUBLER et R.E. LEECH, J. Amer. Chem. Soc., 1958. 80, 3069.

(35) J. MATHIEU, A. ALLAIS Principes de synthèse organique Masson (1957), p. 204.

(36) C.M. HILL, R. WOODBERRY, D.E. SIMMONS, M.E. HILL et L. HAYNES, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 4602.

(37) R. DELABY, Mme S. GUILLOT-ALLEGRE, Bull. Soc. Chim. [4] 53 (1933) 310.

(38) F. HUNZIKER, F.X. MULLNER et H. SCHALTEGGER, Helv. Chim. Acta., 1955, 38, 1943.

(39) R. KUHN et M. HOFFER, Ber, 1931, 64, 1979.

(40) P. BAUMGARTEN et G. GLATZEL, Ber., 1926, 59, 2664.

(41) M.F. SHOSTAKOWSKI, A.V. BOGDANOVA, G.I. PLOTNIKOVA Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk., 1960, 1524.

(42) A. VOGEL, Practical organic chemistry, 3ème édition, Longmans, Londres, 1962, p. 497.

(43) J. OBERMEYER, Ber., 1887, 20, 2926.

(44) I.J. BUCHI, M. PROST, H. EICHENBERGER et R. LIEBERHER, Helv. Chim. Acta., 1952, 35, 1527.

(45) J. BONGARTZ, Ber., 1888, 21, 487.

(46) L. BATEMAN et J.I. CUNNEEN, J. Chem. Soc., 1955, p. 1596.

(47) T.R. LEWIS et S. ARCHER, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2 109.

(48) R.D. OBOLEMTSEV, S.V. NEPUTSKAYA, A.V. NASHKINA et L.G. GLADKOVA, Izvest, Vostoch. Filialov. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1957. No 16, 60-67, Chem. Abstr 53, 272 h.

(49) WHITNER, REID J. Amer. Chem. Soc., 1921, 43, 639.

(50) E. BLOUT, M. FIELDS et R. KARPLUS, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 194.

(51) W. BRUEGEL, Angew. Chem., 1956, 68, 440.

(52) B. RAIZON, Thèse IIIème Cycle, 1963, Paris.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"STEREOCHIMIE DES CYCLES A SEPT ATOMES"

Vu et approuvé :
Paris, le 26 Novembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 235
1966